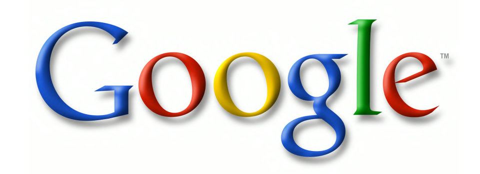
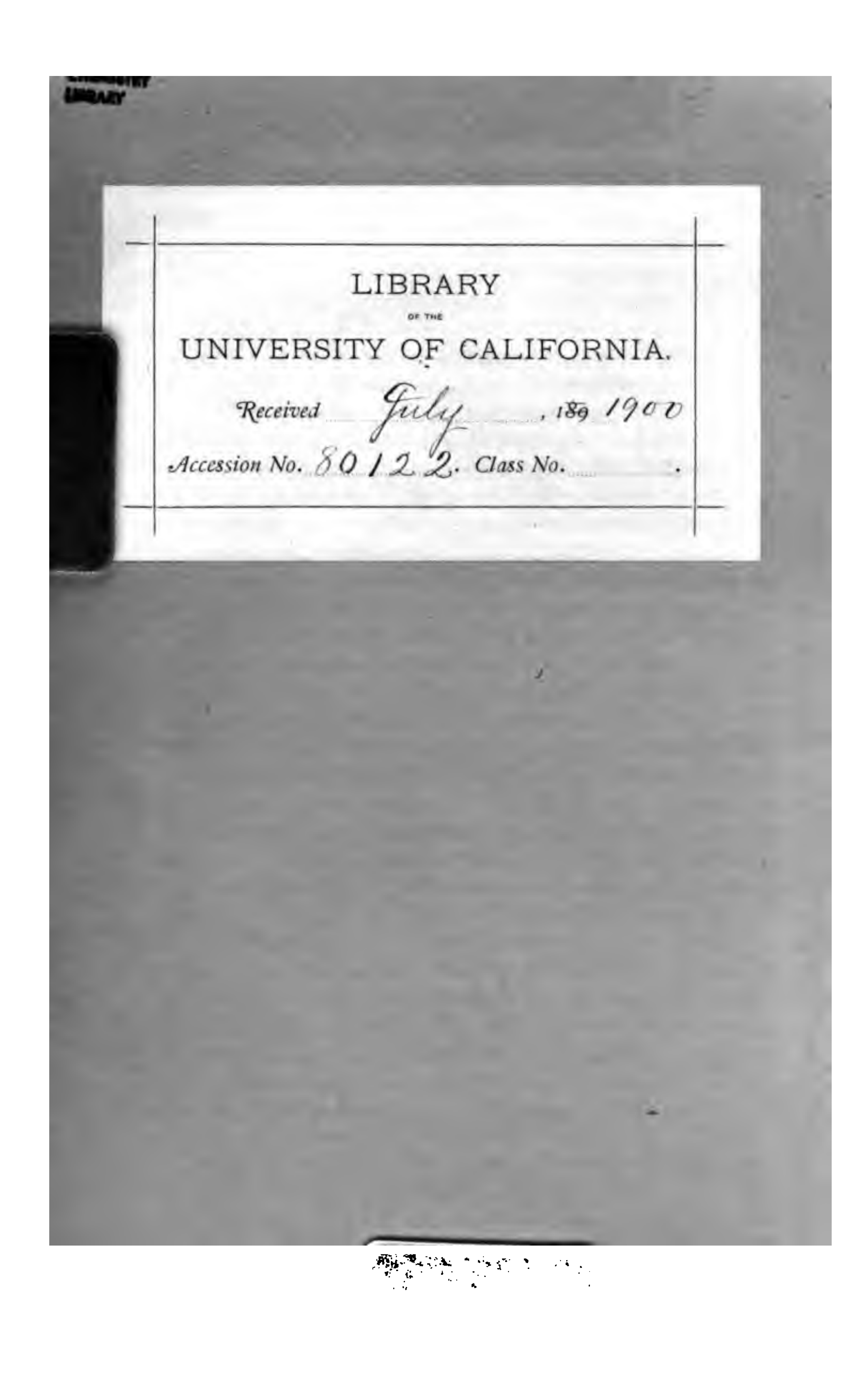








LIBRARY
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received July , 189 1900
Accession No. 80122. Class No.







ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE UND PROFESSOR, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS ZU WIESBADEN.

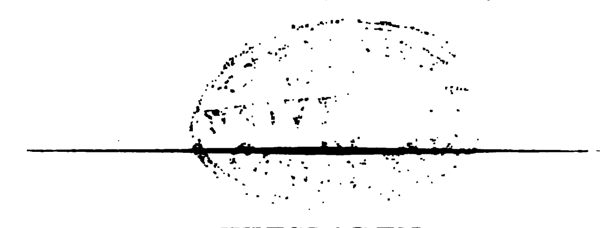
UNTER MITWIRKUNG VON

DR. HEINRICH FRESENIUS,

PROFESSOR, VORSTAND DER AGRICULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION UND DOCENT AM CHEMISCHEN LABORATORIUM ZU WIESBADEN.

VIERUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN, EINER LITHOGR. TAFEL UND EINER ANGEHÄNGTEN TABELLE.



WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1895.

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von **W. Fresenius**, unter Mitwirkung von **W. Schranz.**

Seite

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von E. Hintz, unter Mitwirkung von H. Weber.

III. Chemische Analyse organischer Körper. Von W. Fresenius, unter Mitwirkung von P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Seite

IV. Specielle analytische Methoden. Von F. Hofmeister und W. Lenz.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Landwirthschaft und Pharmacie bezügliche. Von W. Lenz.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden. Von F. Hofmeister.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.
Von W. Lenz.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente. Von **W. Fresenius,** unter Mitwirkung von **H. Bayerlein.**

Amtliche Verordnungen und Erlasse.

Zwischen Seite 262 und 263, Nachruf für Professor Dr. Eugen Borgmann.

Das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose im Süsswein und Honig und die Benutzung desselben zum Nachweis von Verfälschungen dieser Genussmittel.

Von

J. König und **W. Karsch.**

Ueber das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose in Süssweinen und Honig liegen zwar schon viele Untersuchungen vor, indess sind dieselben bis jetzt nicht in eine Beziehung zu den Verfälschungen gebracht. Da aber durch letztere bei beiden eine Aenderung des natürlichen Verhältnisses hervorgebracht werden kann, so hat Herr Dr. W. Karsch auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium über diese Frage eine Reihe Versuche und Untersuchungen angestellt, deren Hauptergebnisse hier mitgetheilt werden mögen.[1])

Das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose wurde einerseits nach der von Fr. Soxhlet[2]) empfohlenen Methode mit Fehling'scher und Sachsse'scher Lösung, andererseits nach C. Neubauer[3]) aus dem Zuckergehalt und dem Drehungswinkel berechnet.

Zur Berechnung des Verhältnisses nach dem ersten Verfahren diente die von Soxhlet aufgestelle Formel[4]):

$$ax + by = F$$
$$cx + dy = S$$

worin für 1procentige Lösungen bedeuten:

a die Anzahl der Cubikcentimeter Fehling'scher Lösung, welche durch 1 *g* Traubenzucker (Dextrose) reducirt werden (= 210,4 *cc*),

b die Anzahl der Cubikcentimeter Fehling'scher Lösung, welche durch 1 *g* Lävulose reducirt werden (= 194,4 *cc*),

---

[1]) Vergl. Beiträge zur Kenntniss des Dextrose- und Lävulose-Gehaltes des Honigs etc. Inaugural-Dissertation von W. Karsch. Münster 1894.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie 1880, Bd. 129, [N. F.] **21**, 227; diese Zeitschrift **20**, 425.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1877, 10. Jahrg., S. 827.

[4]) Diese Zeitschrift **20**, 449.

c die Anzahl der Cubikcentimeter Sachsse'scher Lösung, welche durch 1 *g* Dextrose reducirt werden (= 302,5 *cc*),
d die Anzahl der Cubikcentimeter Sachsse'scher Lösung, welche durch 1 *g* Lävulose reducirt werden (= 449,5 *cc*),
F Anzahl der für 1 Vol. der Zuckerlösung (etwa 50 *cc*) verbrauchten Cubikcentimeter Fehling'scher Lösung,
S Anzahl der für 1 Vol. der Zuckerlösung (etwa 50 *cc*) verbrauchten Cubikcentimeter Sachsse'scher Lösung,
x Menge der gesuchten Dextrose in Grammen, enthalten in einem Volumen der Zuckerlösung,
y Menge der gesuchten Lävulose in Grammen, enthalten in einem Volumen der Zuckerlösung.

C. Neubauer dagegen bestimmt zunächst den Gesammtzucker eines Mostes beziehungsweise einer Zuckerlösung mit Fehling'scher Lösung, dann das optische Drehungsvermögen der Zuckerlösung und nimmt die specifische Drehung der Dextrose zu 53,1°, die Drehungsconstante zu 1883,3 an, ferner für Lävulose die specifische Drehung zu 100°, die Drehungsconstante zu 1000 bei 14° C.

Nehmen wir an, ein Most enthielte 15% Zucker und gäbe den Drehungswinkel — 5,202°; 15% Lävulose entspräche ein Drehungswinkel von — 15°. Die Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Drehungswinkel ist also (— 15) — (— 5,202) = — 9,798°. Es muss eine dieser Differenz entsprechende Menge Dextrose vorhanden sein. Diese letztere ergibt sich nun durch folgende Rechnung: Die Differenz der Drehungsconstanten der Lävulose und der Dextrose [(1883,3) + (— 1000) = 2883,3] verhält sich zu der Drehungsconstanten der Dextrose (1883,3), wie die Differenz zwischen dem berechneten und dem gefundenen Drehungswinkel (— 9,798°) zu der vorhandenen Dextrosemenge. Also:

$$2883{,}3 : 1883{,}3 = 9{,}798 : x$$
$$x = 0{,}65317 \times 9{,}798$$
$$= 6{,}4\%.$$

Der Most enthielt 6,4% Dextrose und 8,6% Lävulose.

Streng genommen, setzt dieses Verfahren in einer Zuckerlösung schon ein bestimmtes Verhältniss zwischen Dextrose und Lävulose voraus, welches erst gesucht werden soll. Denn weil Dextrose, Lävulose und Invertzucker verschiedene Mengen Fehling'scher Lösung reduciren, so fällt die Menge des zu berechnenden Gesammtzuckers verschieden aus, je nachdem man die eine oder andere Zuckerart als vorhanden annimmt und darnach die Berechnung ausführt. Am geringsten wird der Fehler, wenn man aus der Menge der verbrauchten Fehling'schen Lösung, beziehungsweise des reducirten Kupfers, den Gesammtzucker als »Invertzucker« berechnet und als solchen in Rechnung setzt. Dieses

ist auch bei Mosten und Honigen in nachstehenden Analysen geschehen, während bei Stärkezucker der Gesammtzucker als Dextrose, bei den stark vergohrenen Süssweinen als Lävulose berechnet ist.

1. Das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose in Süssweinen.

Es ist bekannt, dass bei der Vergährung des zu mehr oder weniger gleichen Theilen aus Dextrose und Lävulose bestehenden Mostzuckers die Dextrose schneller und mehr vergährt als die Lävulose. Wir wollten jedoch das Verhältniss der Vergährungsgeschwindigkeit näher verfolgen, um bestimmtere Anhaltspunkte zu erlangen, ob sich aus diesem Verhältniss ein Rückschluss auf die Natur eines Süssweines ziehen lässt. Zu den Versuchen dienten:

1. reine Naturmoste,
2. mit Rohrzucker, beziehungsweise mit Cibebenextract, versetzte Weine, beziehungsweise Moste,
3. fertige Tischweine, in denen die Umsetzung des Rohrzuckers ohne Gährung verfolgt wurde.

Die zu den Versuchen dienenden Moste, wie die Cibeben, sind von Weingutsbesitzern bezogen.

Die Moste und künstlichen Lösungen wurden in geräumigen, nur mit Watte verschlossenen Glasflaschen in einem mittelkühlen Keller theils der freiwilligen Gährung überlassen, theils unter Zusatz von Presshefe vergohren. Der Rohrzuckerlösung wurden noch gegen 1 % Nährsalze zugesetzt. Auf die Temperatur bei der Gährung wurde keine Rücksicht genommen.

Die vergährenden Moste sollten ursprünglich nach je einer Woche untersucht werden; da sich dieses aber bei der grossen Anzahl von Proben nicht durchführen liess, so wurde durchweg ein Zwischenraum von 14 Tagen und mehr gewählt.

Zur polarimetrischen Bestimmung des Dextrose- und Lävulosegehaltes wurden 30 *cc* Flüssigkeit aus den Versuchsflaschen herauspipettirt und mit 96 procentigem Spiritus auf 300 *cc* aufgefüllt, um etwa vorhandene Dextrine und Proteïnkörper möglichst zu entfernen.

Das sich Ausscheidende, häufig nur mehr oder wenig Trübung Verursachende, wurde darauf durch Filtration aus der Lösung entfernt und ausser Acht gelassen, vom Filtrat jedoch 100 *cc* auf dem Wasserbade entalkoholt, wenn nöthig mit Bleiessig und Soda geklärt, auf 20 *cc* mit Wasser aufgefüllt und polarisirt.

Ein anderer Theil des alkoholischen Filtrats diente, entalkoholt und auf eine möglichst 1 procentige wässrige Lösung gebracht, zur Bestimmung der Dextrose und Lävulose nach Soxhlet's Verfahren.

Beide Verfahren lieferten bei den ursprünglichen wie vergährenden Mosten sehr nahe übereinstimmende Resultate, weshalb nachstehend nur die nach dem letzteren Verfahren erhaltenen Resultate als die sichereren mitgetheilt werden.

Neben Dextrose wurde noch Alkohol — aus dem specifischen Gewicht des Destillats — und Abdampfrückstand, sowohl aus dem specifischen Gewicht der entgeisteten Flüssigkeit indirect nach Ellion's Tabelle, wie durch Eindampfen und Trocknen bei 100° C. und 105° C. direct bestimmt. Da die bei 100° C. getrockneten Abdampfrückstände mit den aus dem specifischen Gewicht berechneten Extracten durchweg fast nahe übereinstimmen, so sind nur erstere aufgeführt (siehe Tabelle Seite 6 und 7).

Diese Untersuchungen führen zu folgenden Ergebnissen:

1. In den untersuchten ursprünglichen Mosten schwankte das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose wie 100 : 77 bis 84; erstere war also in nicht geringem Ueberschuss vorhanden. Wenn bisher angenommen wurde, dass der Zucker in den Weintrauben, beziehungsweise im Most, als Invertzucker, d. h. zu annähernd gleichen Theilen aus Dextrose und Lävulose bestehend, vorhanden sei, und wenn P. Palladini[1]) auf Grund seiner Untersuchung von italienischen Mosten sogar einen Ueberschuss von Lävulose glaubt annehmen zu müssen, so werden diese Annahmen durch vorstehende Untersuchung nicht bestätigt. Sonstige Untersuchungen über das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose in Mosten sind uns nicht bekannt; nur H. Müller-Thurgau[2]) gibt in einem Most das Verhältniss wie 49,5 : 50,5 an und erwähnt, dass in einem 1885 er Most im Anfange ebenfalls mehr Dextrose als Lävulose vorhanden gewesen sei.

Da die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Moste schon im schwach angegohrenen Zustande während der mehrtägigen Versendung zu uns gelangten, so ist anzunehmen, dass der ursprüngliche Gehalt an Dextrose in den frischen Mosten noch etwas höher gewesen ist; denn wie die Versuche zeigen, und bis jetzt allgemein richtig angenommen ist, wird

---

[1]) Le Stazioni Speriment. Agrar. Italian. 1891. Vol. XXI. pag. 574.

[2]) Landw. Jahrbücher 1888, Bd. 17. S. 142.

2. die Dextrose bei der Gährung stärker und schneller verbraucht, als die Lävulose.

Die Hefe verhält sich daher beiden Zuckerarten gegenüber ähnlich wie der Pilz Botrytis cinerea, der nach H. Müller-Thurgau (l. c.) die Edelfäule der Weintrauben bewirkt und, wie besonders die Weinsäure, so auch die Dextrose mehr verzehrt als die Lävulose.

Während im ursprünglichen Most nach vorstehenden Versuchen die Menge der Lävulose geringer ist als die der Dextrose, kehrt sich das Verhältniss meistens schon nach 8 Tagen um und übersteigt die Menge der Lävulose bald die der Dextrose um das $1^1/_2$ bis 6 fache.

Rohrzucker wird unter dem Einfluss der Hefe nach einigen Tagen invertirt und zeigen dann Dextrose und Lävulose dasselbe Verhalten. Mit fortschreitender Gährung nimmt die Menge der vergährenden Lävulose stetig zu. Bei den Mosten von 15—30% Extract verläuft die Gährung schnell und wird zuletzt auch alle Lävulose vergohren, wenn der Alkoholgehalt von etwa 11—14 Gewichts-Procenten der Thätigkeit der Hefe keine Grenze setzt.

In Mosten mit 34—44% Extract, wie bei IVa und Vc, verläuft die Gährung nur langsam und hat darin auch nur eine geringe Verschiebung des Verhältnisses von Dextrose zu Lävulose zu Gunsten der letzteren statt.

Auffallend ist auch die langsame Gährung und Verschiebung des Verhältnisses von Dextrose zu Lävulose in den aus Cibeben dargestellten Zuckerlösungen (vergl. No. VI und VII).

3. In reinem Wein findet durch dessen Weinsäure beim einfachen Lagern ohne Gährung in mindestens 2 Monaten eine Inversion des Rohrzuckers statt, wie wir dieses bereits aus den Untersuchungen von A. Hilger und Th. Omeis[1]) wissen. Hierbei entstehen annähernd gleiche Theile Dextrose und Lävulose.

4. Im Mittel sämmtlicher Versuche sind auf 1 *g* Zucker (Dextrose und Lävulose) 0,45 *g* Alkohol entstanden; da theoretisch aus 1 *g* Zucker 0,511 *g* Alkohol entstehen sollen, so muss einerseits ein Theil des gebildeten Alkohols in Folge der verhältnissmässig stürmischen Gährung durch die nur lose mit Watte bedeckte Oeffnung der Flaschen verflüchtigt, andererseits ein Theil des Zuckers in Gährungsnebenproducte umgewandelt worden sein.

[1]) A. Hilger: Mittheil. aus d. pharm. Institute f. angew. Chem. d. Universität Erlangen 1889, II. Heft, S. 242.

Die Resultate pro 100 *cc* in Grammen sind folgende:

Gährende Flüssigkeit	Dauer der Gährung Tage	Spec. Gewicht bei 15° C.	Alkohol	Zunahme an Alkohol gefunden	Zunahme an Alkohol berechnet	Optische Drehung im Halbschattenapparat	Abdampfrückstand bei 100° C getrockn.	Nach Soxhlet's Verfahren Dextrose	Nach Soxhlet's Verfahren Lävulose	Verhältniss von Dextrose zu Lävulose wie 100:	Gährgeschwindigkeit der Dextrose zu Lävulose wie 100:
Ia. Rüdesheimer Most 1891, mittlere Lage.	—	1,0853	—	—	—	— 2,73	21,51	10,89	8,41	77	—
	6	1,0474	3,76	3,76	4,04	— 4,70	13,41	3,82	7,39	193	14
	12	0,9982	8,93	5,17	5,43	Spur links	3,22	0,34	Invertz.	—	—
Ib. 1 Vol. von Most I + 1 Vol. 20 procentiger Rohrzuckerlösung.	1/2	1,0812	—	—	—	+ 4,04	20,02	5,29	5,34	101	—
	8	1,0426	3,94	—	—	— 4,28	12,61	4,73	6,39	135	—
	14	1,0041	8,07	4,13	4,32	— 2,05	4,45	0,28	2,20	786	94
	20	0,9954	9,07	1,00	0,94	± 0,0	2,41	0,59		—	—
II. Moselmost 1891, bessere Lage (Trarbach)	—	1,0768	—	—	—	— 3,39	18,62	9,81	8,07	82	—
	7	1,0431	4,37	(4,37)	4,11	— 3,50	12,36	3,95	5,70	144	58
	12	0,9981	8,93	4,56	4,82	± 0,0	3,03	0,60		—	—
III. Moselmost von der unteren Mosel 1891.	—	1,0607	—	—	—	— 2,33	14,80	6,76	5,71	84	—
	7	1,0470	(1,87)	(1,87)	1,21	— 2,49	12,58	4,73	5,32	112	19
	12	0,9990	6,64	4,77	5,02	Spur rechts	2,24	0	0	—	—
IVa. Tokayermost. 1891er.	—	1,1560	2,53	—	—	— 6,56	43,71	21,09	17,56	83	—
	11	1,1465	3,00	0,47	0,85	— 6,94	41,52	19,66	17,29	88	19
	20	1,1313	4,75	1,75	1,99	— 7,33	36,64	16,60	16,37	99	30
	30	1,1159	6,28	1,53	1,57	— 7,48	32,32	14,38	15,44	107	42
	80	1,0960	8,29	2,01	2,16	— 7,70	28,97	11,57	13,92	120	54
	118	1,0745	10,85	2,56	2,63	— 7,29	22,86	8,31	11,92	143	61
IVb. Derselbe am Ursprungsort vergohren.	?	1,0753	10,90	—	—	— 7,15	24,58	8,92	11,77	132	—

Va. Tokayermost (1891) anderer Lage mit $^2/_3$ seines Volumens mit Wasser verdünnt.	—	1,1139	2,11		—	— 4,47	31,97	15,68	12,50	80	—
	15	1,0713	6,71	4,60	4,83	— 6,19	20,98	7,83	10,68	136	23
	25	1,0514	8,79	2,08	2,43	— 5,50	16,52	4,95	8,69	175	69
	41	1,0250	11,08	2,29	2,94	— 4,50	10,97	1,98	5,58	282	104
	84	0,9988	13,92	2,84	3,55	Spur links	4,87	0,66		—	—
Vb. Ders. Most unverdünnt am Ursprungsort vergohren.	?	1,0941	9,07	—	—	— 7,61	28,83	10,54	13,56	128	—
Vc. 1 Vol. von Most Va unverdünnt + 1,75 Vol. 20procentiger Rohrzuckerlösung.	1	1,130	0,95	—	—	+ 6,77	34,21	8,03	6,28	78	—
	10	1,0990	2,72	—	—	— 5,07	30,88	11,68	12,04	103	—
	45	1,0984	5,06	—	—	— 5,46	22,68	9,46	11,54	122	23
	65	1,0643	6,71	—	—	— 5,81	19,44	7,55	9,96	132	82
	82	1,0444	8,71	2,00	2,15	— 5,21	15,06	5,12	8,09	158	77
	125	1,0086	12,23	3,52	4,09	— 3,41	7,11	0,70	4,33	618	85
VI. 900 *g* Tokayer-Cibeben mit 2 *l* leichtem Moselwein[1]) ausgezogen + 30 *g* Presshefe.	—	1,0490	6,28	—	—	?	15,00	7,89	5,12	65	—
	10	1,0439	6,71	0,42	0,26	Spur links	14,11	7,48	5,00	67	29
	22	1,0367	7,67	0,96	1,04	— 0,90	12,38	6,02	4,35	72	44
	34	1,0319	7,87	0,20	0,45	— 1,60	11,42	5,39	4,11	76	38
	60	1,0069	9,93	2,06	2,46	— 1,26	6,03	2,18	2,40	110	53
VII. 450 *g* Tokayer-Cibeben mit 2 *l* leichtem Moselwein[1]) ausgezogen + 250 *g* Rohrzucker + 30 *g* Presshefe.	3	1,0682	5,87	—	—	+ 2,27	20,35	7,01	5,46	78	—
	10	1,0640	6,78	—	—	— 3,87	19,53	8,92	8,35	93	—
	22	1,0588	6,93	0,15	0,37	— 3,99	18,38	8,42	8,10	96	50
	34	1,0553	7,20	0,27	0,36	— 2,64	17,51	8,01	7,79	97	75
	60	1,0305	10,08	2,88	2,77	— 2,54	12,13	4,94	5,31	107	81
VIII. Moselwein[1]) + 22 % Rohrzucker + 30 *g* Presshefe.	3	1,0816	6,07	—	—	+ 5,89	24,33	3,94	4,01	102	—
	10	1,0675	7,93	—	—	+ 1,10	21,03	7,28	7,96	109	—
	22	1,0333	11,54	—	—	— 4,60	13,10	4,09	6,85	167	35
	34	1,0330	11,46	—	—	— 4,55	13,18	3,99	6,77	170	10
IX. Wässerige Lösung von 23 % Rohrzucker + 30 *g* Presshefe + 1 % Nährsalz.	7	1,0777	1,44	1,44	1,88	— 5,01	19,95	8,89	10,14	114	—
	9	1,0582	3,24	1,80	1,97	— 5,13	15,95	6,54	8,74	133	59
	21	1,0328	5,25	2,00	2,47	— 4,80	10,83	3,60	6,74	187	68
	45	1,0130	7,53	2,28	2,49	— 3,37	6,36	1,09	4,27	392	98
	66	1,0044	8,21	0,68	0,97	— 3,20	4,39	0,10	3,30	330	98
X. 2 *l* Moselwein[1]) + 500 *g* Rohrzucker 2 Monate verkorkt gelagert ohne Gährung.	—	1,0822	6,71	—	—	— 5,48	23,71	10,82	11,54	107	—

[1]) Der Moselwein enthielt 7,69 *g* Alkohol und 1,60 *g* Extract pro 100 *cc*.

5. Was sodann die Frage anbelangt, um derentwillen die Untersuchung unternommen wurde, nämlich ob das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose in Süssweinen zur etwaigen Beurtheilnng der Reinheit derselben dienen kann, so lässt sich dieselbe nur bedingungsweise beantworten. Zunächst kann von einem bestimmten Verhältniss von Dextrose zu Lävulose weder in den Mosten noch in vergohrenen Süssweinen die Rede sein. In den Mosten scheint dasselbe zwischen weiten Grenzen zu schwanken und in den gährenden und vergohrenen Mosten verschiebt sich dasselbe je nach dem Verlauf der Gährung schnell und verschieden.

Wenn indessen ein Süsswein durch langsame und natürliche Gährung eines sehr concentrirten Mostes, wie bei den Tokayeressenzen, worin wie bei Most IV die Gährung in Folge des gebildeten Alkohols von etwa 11 Gewichts-Procenten von selbst aufhört, gewonnen ist, so muss derselbe stets mehr Lävulose als Dextrose enthalten; dasselbe muss der Fall sein, wenn der Süsswein in der Weise gewonnen wurde, dass ein ziemlich concentrirter Most von etwa 30% auf die Hälfte oder ein Drittel vergohren und die Gährung dann durch künstlichen Zusatz von Alkohol aufgehoben wurde. Ein Gleiches trifft zu, wenn derartige Moste unter Zusatz von Rohrzucker der Gährung überlassen wurden; denn die Gährung des invertirten Rohrzuckers verläuft in derselben Weise wie die des Weintraubenzuckers.

Sind dagegen die Süssweine durch fast vollständige Vergährung des Mostes gewonnen und durch Zusatz von Rohrzucker und Lagern versüsst, oder hat man den Extract von Trockenbeeren einer theilweisen Vergährung unterworfen oder endlich diese mit einem verdünnten fertigen Wein ausgezogen, so wird das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose von zweifelhaftem Werth für die Beurtheilung der Süssweine sein.

Zur Erläuterung dieser Ergebnisse aus vorstehenden Versuchen mögen noch einige Analysen von Süssweinen dienen, in denen das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose ermittelt worden ist.

So untersuchten B. Haas, L. Weigert, Hoffmann und Gen.[1]) verschiedene Süssweine (No. 1—21), wir No. 22—25, die als ziemlich echten Ursprungs anzusehen sein dürften, mit folgendem Resultat:

---

[1]) L. Rössler: Mittheil. der K. K. chem. physiol. Versuchsstation in Klosterneuburg 1885. Heft IV.

Tokayer:	No. 1	2	3	4	5	6	7	8 (Menescher)
Alkohol . . .	8,54%	8,44%	6,95%	9,50%	11,11%	8,50%	11,27%	9,77%
Extract . . .	20,67 „	25,75 „	24,82 „	22,90 „	18,30 „	—	18,55 „	19,10 „
Gesammtzucker	16,10 „	22,53 „	22,83 „	20,85 „	14,62 „	24,87 „	16,63 „	15,14 „
Dextrose : Lävulose wie 100:	109	114	113	113	126	113	105	135

Süsswein:	No. 10 Portwein	11 Madeira	12 Sherry	13 Malaga Weine	14	15	16
Alkohol . . .	16,79%	14,85%	15,90%	11,25%	11,65%	10,82%	12,54%
Extract . . .	8,41 „	6,71 „	18,02 „	23,59 „	18,28 „	24,00 „	27,14 „
Gesammtzucker	6,20 „	3,88 „	14,73 „	18,50 „	14,79 „	19,04 „	19,47 „
Dextrose : Lävulose wie 100:	53	120	104	89	96	101	85

Süsswein:	No. 17 Malaga Weine	18	19 Lacrimae Christi	20 Alicante	21 Cipro
Alkohol	12,03%	9,15%	12,10%	11,77%	7,84%
Extract	17,70 „	26,00 „	21,76 „	15,38 „	23,95 „
Gesammtzucker . .	14,26 „	21,87 „	18,51 „	13,14 „	22,26 „
Dextrose : Lävulose wie 100:	99	97	111	101	93

Süsswein:	No. 22	23	24	25
	Griechische Süssweine in 100 cc			
	Cephalonia, 1892, jung	Desgl. di Litni, alt	Kalavrita 6 jährig	Santa Maura 4 jährig
Alkohol	12,15%	12,31%	13,70%	13,04%
Extract	19,08 „	18,19 „	6,72 „	9,89 „
Gesammtzucker	17,07 „	15,10 „	4,24 „	7,10 „
Dextrose : Lävulose wie 100:	102	78	104	107

Von diesen Süssweinen haben nur die Tokayerweine No. 1—7, der Menescher Ausbruch No. 8, Madeira No. 11, Lacrimae Christi No. 19 und die beiden griechischen Weine No. 24 und 25 einen höheren Gehalt an Lävulose als an Dextrose und bei diesen Nummern kann eine wirkliche Vergährung des Mostes stattgefunden haben. Bei den anderen Sorten ist dieses zweifelhaft. Der Portwein No. 10 aber, für den im Original 4,05 % Dextrose und 2,15 % Lävulose angegeben sind, dürfte jedenfalls, wenn kein Druck- oder Analysenfehler vorliegt, kaum durch natürliche Gährung von Most gewonnen sein; denn ein so grosser Ueberschuss von Dextrose über Lävulose in natürlichem Most ist bis jetzt nicht beobachtet.

Um zu sehen, wie sich die künstlichen Süssweine in dieser Hinsicht verhalten, hat Herr Dr. R. Scherpe[1]) im hiesigen Laboratorium 9 Kunst-Süssweine (sog. Façon-Weine) aus Hamburg ebenfalls nach dieser Richtung untersucht und pro 100 *cc* Wein gefunden:

	Muskat-Façon		Malaga-Verschnitt		Portwein-Façon	
	I	II	I	II	I	II
Preis pro 1 Fl. = 3/4 *l*	0,43 M.	0,48 M.	0,68 M.	0,77 M.	0,68 M.	0,80 M.
Alkohol	7,93 *g*	8,14 *g*	15,50 *g*	12,92 *g*	16,69 *g*	16,54 *g*
Extract	10,66 „	10,89 „	18,00 „	19,18 „	5,70 „	6,37 „
Polarisation i. 200 *mm*-Rohr u. Halbschattenapparat	+ 2° 56′	+ 2° 30′	+ 10° 22′	— 2° 44′	— 2° 12′	— 2° 30′
Gesammtzucker . .	6,83 *g*	8,09 *g*	5,46 *g*	17,85 *g*	4,60 *g*	5,51 *g*
Dextrose : Lävulose wie 100:	81	82	127	100	117	82

	Sherry-Façon	Madeira-Façon	Teneriffa-Façon
Preis pro 1 Fl. = 3/4 *l* . . .	0,68 M.	0,88 M.	0,80 M.
Alkohol	16,31 *g*	18,15 *g*	21,31 *g*
Extract	3,75 „	4,87 „	4,99 „
Polarisation im 200 *mm*-Rohr und Halbschattenapparat .	— 0° 28′	— 0° 56′	— 0° 56′
Gesammtzucker	2,60 *g*	3,53 *g*	3,34 *g*
Dextrose : Lävulose wie 100:	71	95	57

Auch hier stellt sich das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose sehr verschieden; bei den meisten Façon-Weinen liegt letztere unter 100; wo dieses nicht der Fall ist, dürften vielleicht andere Ursachen als eine stattgehabte Gährung vorhanden sein. Bei dem Malaga-Verschnitt 3, (ferner bei Muskat-Façon I und II) ist, wie die Rechtsdrehung zeigt, noch nicht aller Rohrzucker invertirt; welches aber die Ursache des Ueberwiegens der Lävulose bei Portwein-Façon I ist, bleibt einstweilen unaufgeklärt, vielleicht ist hier, weil bei der alleinigen Inversion von Rohrzucker Dextrose und Lävulose zu annähernd gleichen Theilen entstehen, wirklich vergohrener echter Portwein durch Zusatz von Rohrzucker, Sprit und Wasser verlängert. Im Uebrigen werden bei der Darstellung der Kunst-Süssweine ausser Sprit, Rohrzucker und Weinstein, beziehungsweise Weinsäure, auch Pflanzen- und Gewürzextracte aller Art verwendet, aus denen sich vielleicht die Schwankungen in dem Verhältniss von Dextrose zu Lävulose erklären lassen.

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 640.

Man kann daher aus diesen Untersuchungen nur Folgendes schliessen:

Wenn ein Süsswein bedeutend mehr Lävulose als Dextrose enthält, so gewinnt es an Wahrscheinlichkeit, dass er durch Gährung gewonnen ist; überwiegt dagegen die Dextrose bedeutend, so hat höchst wahrscheinlich keine Gährung stattgefunden; bei annähernd gleichem Verhältniss von Dextrose zu Lävulose lässt sich ein sicherer Schluss nicht ziehen, wenigstens nicht eher, als bis die Schwankungen im Verhältniss der Dextrose zu Lävulose im natürlichen Most durch eine Reihe von Untersuchungen festgestellt sind.

Die Frage, ob neben Trauben noch Rohrzucker verwendet ist, muss erst aus dem anderweitigen Verhalten, so aus dem Gehalt an Mineralstoffen, Phosphorsäure, Stickstoff und auch vielleicht an Extractrest gefolgert werden.

Nach dem Vorgange von E. List pflegt man anzunehmen, dass für reine Süssweine mit hohem Extract die Differenz zwischen Extract und Gesammtzucker mindestens 4 *g* pro 100 *cc* beträgt. Diese Forderung scheint allerdings auch nicht für alle Fälle zutreffend zu sein; denn in obigen Tokayer-Sorten No. 3, 4 und 7, im Portwein No. 10, in Alicante No. 20, Cipro No. 21 und den griechischen Süssweinen No. 22, 24 und 25, deren Echtheit wenigstens nicht gerade in Zweifel gezogen werden kann, beträgt der Extractrest rund nur 2 *g* pro 100 *cc* Wein.

Zwar zeigen die aufgeführten ausgesprochenen Kunst-Süssweine, wenn der Rohrzucker vollständig invertirt ist, durchweg nur einen Extractrest von rund 1 *g* pro 100 *cc*, aber derselbe würde sich durch künstlichen Zusatz von Glycerin und Dextrinen ebenfalls leicht auf die gewünschte Höhe bringen lassen und gewährt auch dieser Befund noch keine volle Garantie für die Echtheit eines Süssweines.

Jedenfalls beruht die Beurtheilung der Süssweine, nach der chemischen und optischen Analyse allein, zur Zeit noch auf unsicherer Grundlage und wird man bis auf weiteres bei denselben, ebenso wie bei anderen Weinen, bei Cognac, Rum und Arrac mehr, oder wenigstens eben so sehr auf die Zuverlässigkeit der Bezugsquelle wie auf die Analyse angewiesen sein. Wer z. B. einen Medicinal-Tokayer zu 3—4 Mark pro Flasche ($^3/_4$ *l*) kauft, der darf nicht voraussetzen, dass er echtes Tokayer-Gewächs bekommt.

2. Das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose im Bienenhonig.

Die häufigste Verfälschung des Bienenhonigs besteht bekanntlich in der Vermischung mit Stärkezucker und Syrup, beziehungsweise Dextrin. Die seiner Zeit von Fr. Soxhlet und N. Sieben[1]) zum Nachweis dieser Verfälschung vorgeschlagenen Verfahren, nämlich die Bestimmung des unvergährbaren, beziehungsweise des nicht durch Fehling'sche Lösung oxydirbaren Dextrins, beziehungsweise die optische Eigenschaft dieser Art Honig-Gemische, sind hinfällig geworden, seitdem man natürliche, rechts drehende Tannenhonige gefunden hat, die ein dem Stärkezucker, beziehungsweise Syrup, ähnliches Dextrin enthalten. Auch das von O. Haenle[2]) für den Zweck angegebene Dialyse-Verfahren hat sich nach vielen anderweitigen Nachprüfungen als trügerisch erwiesen. Da jedoch durch den Zusatz von Stärkezucker, beziehungsweise Syrup, das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose, wegen des einseitigen Dextrosegehaltes dieser Zusatzmittel zu Gunsten der ersteren verschoben werden muss, so haben wir zu ermitteln versucht, ob das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose in reinen und solcherweise verfälschten Honigen Anhaltepunkte zum Nachweis dieser Verfälschungen liefert.

Auch hier wurde das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose sowohl nach dem Soxhlet-Sachsse'schen wie nach dem Neubauer'schen Verfahren ermittelt, und zwar gleichmässig in allen Proben einmal in den natürlichen, dann in den durch Fällen mit Alkohol von Dextrinen befreiten Lösungen derselben.

Die Lösung der natürlichen Honige, des Stärkezuckers, beziehungsweise Syrups, und deren Gemische wurde in folgender Weise hergestellt: 20 *g* Honig wurden in Wasser gelöst und auf 100 *cc* aufgefüllt, 50 *cc* hiervon zur Titration auf 1000 *cc* gebracht. Die Lösung enthielt dann durchschnittlich 0,8 % Zucker.

Die übrigen 50 *cc* wurden der directen Polarisation im 100 *mm*-Rohr bei Natriumlicht und 14—16° C. unterworfen, nöthigenfalls vorher filtrirt und schlimmsten Falls eine neue Lösung mit einigen Tropfen Bleiessig geklärt, mit concentrirter Sodalösung gefällt, bis zur 20 procentigen Lösung aufgefüllt, filtrirt und in gleicher Weise polarisirt. Die Polarisation geschah im Laurent'schen Halbschattenapparat mit Kreisgradtheilung.

[1]) Zeitschrift d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie im deutschen Reich 1884. S. 837; diese Zeitschrift **24**, 136.

[2]) O. Haenle: Das Dialyse-Verfahren. Vortrag gehalten am 9. Juli 1890. beim 16. Bienenzüchtercongress in Strassburg. Siehe auch diese Zeitschrift **33**, 99.

Die Umrechnung der Drehung auf natürlichen Honig geschah dann auf folgende Weise:

Angenommen 100 *cc* Honiglösung enthielten p *g* Honig, und die Lösung hätte das specifische Gewicht a, so heisst das: 1 *cc* Lösung wiegt a *g*.

In 1 *cc* Lösung sind dann $\frac{p}{100}$ *g* Honig, also kommen von a *g* Lösung $\left(a - \frac{p}{100}\right)$ *g* auf das Lösungswasser, welches einen Raum von $\left(a - \frac{p}{100}\right)$ *cc* einnimmt (1 *g* Wasser = 1 *cc*). In 1 *cc* Lösung sind also $\left(a - \frac{p}{100}\right)$ *cc* Wasser, folglich $\left[1 - \left(a - \frac{p}{100}\right)\right] = \left[1 + \frac{p}{100} - a\right]$ *cc* Honig.

$\frac{1}{1 + \frac{p}{100} - a}$ ist demnach die Zahl, mit welcher die durch die Polarisation einer p procentigen Lösung erhaltenen Resultate multiplicirt werden müssen, um die Drehung des unverdünnten Honigs zu erhalten.

Vernachlässigt ist bei dieser Berechnung die bei Lösungen eintretende Contraction, welcher jedoch wieder eine Volumvergrösserung gegenüber steht, indem die Wägung bei 12 bis 15° C., also 8 bis 11° über dem Punkt, wo 1 *cc* Wasser genau 1 *g* wiegt, vorgenommen wurde. Die beim Kunsthonig gewonnenen Resultate zeigen, dass diese Vernachlässigungen keinen merklichen Einfluss ausüben.

Als Beispiel dieser Berechnungsweise diene der Honig I. 20 *g* desselben auf 100 *cc* Wasser gaben im 100 *mm*-Rohr polarisirt im Mittel — 0,91°. Die Lösung hatte das specifische Gewicht 1,0587, folglich $\frac{1}{1 + \frac{20}{100} - 1{,}0587} = 7{,}0771$; also dreht der unverdünnte Honig $7{,}0771 \cdot -0{,}91 = -6{,}44°$.

Da aber bei der Titration wie Polarisation der Honig- etc. Lösungen die Dextrine störend wirken und der Gehalt der natürlichen Honige an Dextrinen ein verschiedener ist, so wurden dieselben in einer zweiten Untersuchungsreihe entfernt und nach vielen Vorversuchen folgendes Verfahren als das geeignetste befunden:

40 *g* Honig wurden in einem Maasscylinder auf 40 *cc* mit Wasser aufgefüllt. Von der homogenen Lösung wurden 20 *cc* in einen 250 *cc*-Kolben gebracht und unter langsamem Zutröpfeln und Umschwenken mit absolutem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt und unter zeitweiligem Umschütteln 2 bis 3 Tage stehen gelassen.

Bis dahin hatte sich alles Ausgeschiedene — wir nennen es Dextrin — von der klaren Lösung abgesetzt. Die Lösung wurde dann umgeschüttelt,

rasch filtrirt und das klare Filtrat zur weiteren Bearbeitung in verschlossenem Kolben aufgehoben. 100 *cc* des Filtrats dienten nach Verjagung des Alkohols zur Herstellung einer 0,8 procentigen Lösung für die Zuckerbestimmung nach Soxhlet-Sachsse. Andere 100 *cc* wurden ebenfalls von Alkohol befreit, aber nicht ganz zur Trockne verdampft; der noch flüssige Rückstand wurde mit Wasser unter Zusatz von etwas Bleiessig und Soda auf 20 *cc* gebracht, die filtrirte Lösung polarisirt und die Drehung wie oben auf natürlichen Honig umgerechnet. Der noch den grössten Theil des Dextrins enthaltende erste Kolben wurde darauf mit 96 procentigem Spiritus mehrmals nachgespült und die Flüssigkeit durch dasselbe Filter gegeben, um das aus dem Honig ausgeschiedene Dextrin von noch anhaftender Lösung zu befreien. Das so gereinigte, theils noch im Kolben, theils auf dem Filter befindliche Dextrin wurde darauf in warmem Wasser gelöst, in einer Plainschale auf dem Wasserbade vollständig eingedampft und im Dampftrockenschrank noch 2 bis 3 Stunden nachgetrocknet. Das Gewicht des Trockenrückstandes wurde mit 5 multiplicirt, d. h. auf 100 *g* Honig bezogen.

Bei dem festen Traubenzucker (XI) wurden 40 *g* in Wasser gelöst, auf 50 *cc* gebracht und hiervon 25 *cc* auf 250 *cc* mit absolutem Alkohol aufgefüllt und entsprechend berechnet, im Uebrigen aber wie die anderen Versuchsnummern behandelt.

Um zu erfahren, wie viel Drehung das aus 20 *g* Honig ausgeschiedene Dextrin im unverdünnten Honig bewirke, musste es gelöst, auf das Volumen von 20 *g* Honig gebracht, filtrit und im 100 *mm*-Rohr polarisirt werden. Da dieses sich aber nicht gut genau ausführen liess, wurde es in Wasser gelöst, eventuell mit Bleiessig geklärt, auf 20 *cc* aufgefüllt, filtrirt und dann polarisirt. Das Resultat brauchte dann nur mit dem specifischen Gewicht des Honigs multiplicirt zu werden. Letzteres erhält man sehr einfach aus der schon früher vorgenommenen Bestimmung des specifischen Gewichts a der p procentigen Honiglösung. Nach der obigen Betrachtung enthält 1 *cc* derselben $\frac{p}{100}$ *g* Honig, und dieser nimmt einen Raum von $\left(1 + \frac{p}{100} - a\right)$ *cc* ein, folglich wiegt 1 *cc* Honig $\frac{p}{100\left[1 + \frac{p}{100} - a\right]}$ *g*. d. i. das specifische Gewicht.

Für dasselbe Beispiel, wie oben, den Honig I, wäre dies also

$$\frac{20}{100} \cdot \frac{1}{(1 + 0{,}2 - 1{,}0587)} = 1{,}4154.$$

Da die Drehung des Dextrins von 20 *g* dieses Honigs I in 20 *cc* Lösung gleich + 1,33° beobachtet wurde, so beträgt diejenige des Dextrins im unverdünnten Honig 1,4154 · 1,33 = + 1,88°.

Versuchs-Object	Abdampf-rückstand. Extract in 100 g	Asche in 100 g	Optische Drehung des natür-lichen Honigs	Optische Drehung des dextrin-freien Honigs	Im natürlichen Honig Dex-trose %	Im natürlichen Honig Lävu-lose %	Verhält-niss von Lävulose zu Dextrose wie 100 zu	Im dextrinfreien Honig Dex-trose %	Im dextrinfreien Honig Lävu-lose %	Verhält-niss von Lävulose zu Dextrose wie 100 zu	Dextrin, d. h. durch Alkohol Ausfäll-bares, Menge %	Dextrin Opt. Dre-hung
I. Blüthenhonig	75,95	0,542	— 6,44°	— 8,53°	32,85	39,25	83,7	27,31	41,42	65,9	3,27	+ 1,88°
II. Blüthenhonig	76,19	0,525	—12,41°	—13,47°	38,55	35,35	109,0	38,36	34,41	111,5	1,76	+ 0,79°
III. Blüthenhonig erste Schleuderung	81,48	0,663	—16,69°	—17,06°	34,38	44,80	76,7	26,47	44,85	59,0	4,98	+ 2,91°
IV. Zweite Schleuderung	78,31	0,647	- 11,71°	—11,71°	32,68	41,12	79,5	26,54	43,26	61,3	3,33	+ 1,95°
V. Blüthenhonig	77,03	0,567	— 9,23°	—13,27°	33,88	38,14	88,8	31,03	37,99	81,6	4,82	+ 1,66°
VI. Blüthenhonig	78,77	0,152	— 7,67°	— 9,93°	33,78	39,94	84,7	26,58	37,47	70,9	9,70	+ 1,20°
VII. Blüthenhonig	78,19	0,188	— 9,83°	—12,54°	33,36	40,69	81,9	29,68	38,23	77,6	4,90	+ 2,34°
VIII. Tannenhonig	81,25	0,409	+ 7,54°	— 6,24°	28,73	39,60	72,5	21,77	24,89	87,4	34,06	+15,23°
IX. Kunsthonig	77,00	0,050	—18,26°	—17,94°	37,13	38,01	97,7	36,64	37,37	98,2	1,20	schwach links
X. Stärkezuckersyrup.	—	—	+ 159,02°	+20,71°	37,25	(8,19)	(454,9)	13,54	0,97	139,6	80,00	+ 136 57°
XI. Stärke-(Trauben)-zucker.	—	—	+88,87°	+52,07°	62,33	(3,23)	(1929,7)	46,99	0,00	469,9	30,46	+34,44°
XII. $^{3}/_{4}$ Honig II + $^{1}/_{4}$ Stärkesyrup X.	—	—	+ 25,55°	+ 2,45°	35,64	31,64	112,6	27,11	22,93	118,2	20,63	+24,87°
XIII. $^{3}/_{4}$ Honig II + $^{1}/_{4}$ Stärkezucker XI.	—	—	+13,81°	+ 3,45°	46,19	30,71	150,4	32,69	22,85	143,1	19,29	+ 7,65°
XIV. $^{3}/_{4}$ Tannenhonig VIII + $^{1}/_{4}$ Stärkesyrup X.	—	—	+45,57°	+ 3,56°	34,68	31,24	111,0	14,48	16,44	87,4	45,30	+42,69°

rasch filtrirt und das klare Filtrat zur weiteren Bearbeitung in verschlossenem Kolben aufgehoben. 100 *cc* des Filtrats dienten nach Verjagung des Alkohols zur Herstellung einer 0,8 procentigen Lösung für die Zuckerbestimmung nach Soxhlet-Sachsse. Andere 100 *cc* wurden ebenfalls von Alkohol befreit, aber nicht ganz zur Trockne verdampft; der noch flüssige Rückstand wurde mit Wasser unter Zusatz von etwas Bleiessig und Soda auf 20 *cc* gebracht, die filtrirte Lösung polarisirt und die Drehung wie oben auf natürlichen Honig umgerechnet. Der noch den grössten Theil des Dextrins enthaltende erste Kolben wurde darauf mit 96 procentigem Spiritus mehrmals nachgespült und die Flüssigkeit durch dasselbe Filter gegeben, um das aus dem Honig ausgeschiedene Dextrin von noch anhaftender Lösung zu befreien. Das so gereinigte, theils noch im Kolben, theils auf dem Filter befindliche Dextrin wurde darauf in warmem Wasser gelöst, in einer Plainschale auf dem Wasserbade vollständig eingedampft und im Dampftrockenschrank noch 2 bis 3 Stunden nachgetrocknet. Das Gewicht des Trockenrückstandes wurde mit 5 multiplicirt, d. h. auf 100 *g* Honig bezogen.

Bei dem festen Traubenzucker (XI) wurden 40 *g* in Wasser gelöst, auf 50 *cc* gebracht und hiervon 25 *cc* auf 250 *cc* mit absolutem Alkohol aufgefüllt und entsprechend berechnet, im Uebrigen aber wie die anderen Versuchsnummern behandelt.

Um zu erfahren, wie viel Drehung das aus 20 *g* Honig ausgeschiedene Dextrin im unverdünnten Honig bewirke, musste es gelöst, auf das Volumen von 20 *g* Honig gebracht, filtrit und im 100 *mm*-Rohr polarisirt werden. Da dieses sich aber nicht gut genau ausführen liess, wurde es in Wasser gelöst, eventuell mit Bleiessig geklärt, auf 20 *cc* aufgefüllt, filtrirt und dann polarisirt. Das Resultat brauchte dann nur mit dem specifischen Gewicht des Honigs multiplicirt zu werden. Letzteres erhält man sehr einfach aus der schon früher vorgenommenen Bestimmung des specifischen Gewichts a der p procentigen Poniglösung. Nach der obigen Betrachtung enthält 1 *cc* derselben $\frac{p}{100}$ *g* Honig, und dieser nimmt einen Raum von $\left(1 + \frac{p}{100} - a\right)$ *cc* ein, folglich wiegt 1 *cc* Honig $\frac{p}{100\left[1 + \frac{p}{100} - a\right]}$ *g*, d. i. das specifische Gewicht.

Für dasselbe Beispiel, wie oben, den Honig I, wäre dies also

$$\frac{20}{100} \cdot \frac{1}{(1 + 0{,}2 - 1{,}0587)} = 1{,}4154.$$

Da die Drehung des Dextrins von 20 *g* dieses Honigs I in 20 *cc* Lösung gleich + 1,33° beobachtet wurde, so beträgt diejenige des Dextrins im unverdünnten Honig 1,4154 · 1,33 = + 1,88°.

Versuchs-Object	Abdampf-rückstand. Extract in 100 g	Asche in 100 g	Optische Drehung des natür-lichen Honigs	Optische Drehung des dextrin-freien Honigs	Im natürlichen Honig Dex-trose %	Im natürlichen Honig Lävu-lose %	Verhält-niss von Lävulose zu Dextrose wie 100 zu	Im dextrinfreien Honig Dex-trose %	Im dextrinfreien Honig Lävu-lose %	Verhält-niss von Lävulose zu Dextrose wie 100 zu	Dextrin, d. h. durch Alkohol Ausfällbares, Menge %	Dextrin, d. h. durch Alkohol Ausfällbares, Opt. Dre-hung
I. Blüthenhonig	75,95	0,542	— 6,44°	— 8,53°	32,85	39,25	83,7	27,31	41,42	65,9	3,27	+ 1,88°
II. Blüthenhonig	76,19	0,525	- 12,41°	—13,47°	38,55	35,35	109,0	38,36	34,41	111,5	1,76	+ 0,79°
III. Blüthenhonig erste Schleuderung	81,48	0,663	—16,69°	— 17,06°	34,38	44,80	76,7	26,47	44,85	59,0	4,98	+ 2,91°
IV. Zweite Schleuderung	78,31	0,647	- 11,71°	—11,71°	32,68	41,12	79,5	26,54	43,26	61,3	3,33	+ 1,95°
V. Blüthenhonig	77,03	0,567	— 9,23°	—13,27°	33,88	38,14	88,8	31,03	37,99	81,6	4,82	+ 1,66°
VI. Blüthenhonig	78,77	0,152	— 7,67°	— 9,93°	33,78	39,94	84,7	26,58	37,47	70,9	9,70	+ 1,20°
VII. Blüthenhonig	78,19	0,188	— 9,83°	—12,54°	33,36	40,69	81,9	29,68	38,23	77,6	4,90	+ 2,34°
VIII. Tannenhonig	81,25	0,409	+ 7,54°	— 6,24°	28,73	39,60	72,5	21,77	24,89	87,4	34,06	+15,23°
IX. Kunsthonig	77,00	0,050	—18,26°	—17,94°	37,13	38,01	97,7	36,64	37,37	98,2	1,20	schwach links
X. Stärkezuckersyrup.	—	—	+ 159,02°	+20,71°	37,25	(8,19)	(454,9)	13,54	0,97	139,6	80,00	+ 136 57°
XI. Stärke-(Trauben)-zucker.	—	—	+88,87°	+52,07°	62,33	(3,23)	(1929,7)	46,99	0,00	469,9	30,46	+34,44°
XII. 3/4 Honig II + 1/4 Stärkesyrup X.	—	—	+ 25,55°	+ 2,45°	35,64	31,64	112,6	27,11	22,93	118,2	20,63	+24,87°
XIII. 3/4 Honig II + 1/4 Stärkezucker XI.	—	—	+13,81°	+ 3,45°	46,19	30,71	150,4	32,69	22,85	143,1	19,29	+ 7,65°
XIV. 3/4 Tannenhonig VIII + 1/4 Stärkesyrup X.	—	—	+45,57°	+ 3,56°	34,68	31,24	111,0	14,48	16,44	87,4	45,30	+42,69°

Das in vorstehender Tabelle aufgeführte, ausgeschiedene Dextrin enthielt scheinbar:

von 100 g des	Honigs VIII	9,65 % Dextrose	11,91 %	Lävulose
« « « «	Syrups X	25,54 « «	6,31 «	«
« « « «	Stärkezuckers XI	12,04 « «	1,41 «	«
« « « «	gefälschten Honigs XII	10,74 « «	8,55 «	«
« « « «	« « XIII	9,09 « «	5,74 «	«
« « « «	« « XIV	15,82 « «	16,15 «	«

berechnet nach Sachsse-Soxhlet auf 100 g Honig, nicht auf Dextrin.

In vorstehender Tabelle sind die nach der Methode von Neubauer für Dextrose und Lävulose gefundenen Resultate nicht mit aufgeführt, weil sie wesentlich abweichende Resultate lieferten; so ergaben unter anderen:

		Im natürlichen Honig		Im dextrinfreien Honig		Dextrin d. h. fällbar durch Alkohol
		Dextrose	Lävulose	Dextrose	Lävulose	%
Blüthenhonig I	nach Sachsse-Soxhlet	32,85	39,25	27,31	41,42	3,27
	„ Neubauer . . .	42,72	29,12	38,93	29,21	
Blüthenhonig II	nach Sachsse-Soxhlet	38,55	35,35	38,36	34,41	1,75
	„ Neubauer . . .	40,23	33,77	39,64	33,53	
Blüthenhonig V	nach Sachsse-Soxhlet	33,88	38,14	31,03	37,99	4,82
	„ Neubauer . . .	40,89	30,95	36,47	32,64	
Blüthenhonig VI	nach Sachsse-Soxhlet	33,78	39,94	26,58	37,47	9,70
	„ Neubauer . . .	42,96	30,48	35,04	28,53	
Tannenhonig VIII	nach Sachsse-Soxhlet	28,73	39,60	21,77	24,89	34,06
	„ Neubauer . . .	49,25	18,62	26,32	20,21	
Kunsthonig IX	nach Sachsse-Soxhlet	37,13	38,01	36,64	37,37	1,20
	„ Neubauer . . .	37,07	37,94	36,60	37,37	

Wir sehen, dass die Differenzen im Gehalt an Dextrose und Lävulose nach der Titrations- und Polarisations-Methode um so grösser sind, je mehr Dextrin d. h. durch Alkohol ausfällbare Stoffe die Honige enthalten. An der Art der Berechnung kann diese Differenz nicht liegen; denn das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose im Honig ist nicht so abweichend von dem des Invertzuckers, dass durch Annahme des Gesammtzuckers als Invertzucker für die Berechnung nach dem Verfahren von Neubauer eine solche Differenz entstehen kann.

Da ferner der Kunsthonig IX, der nach dem Verfahren von Wohl und Kohlrepp durch Inversion von Rohrzucker gewonnen wird und daher aus fast gleichen Theilen Dextrose und Lävulose besteht, ebenso wie der Zucker im Most nach vorstehenden Versuchen, nach beiden Verfahren fast nahe übereinstimmende Resultate liefern, wie nicht minder der Bienenhonig II, der nur wenig durch Alkohol ausfällbare Stoffe enthält, so ist zu schliessen, dass im Bienenhonig ein oder mehrere Körper vorhanden sind, welche ein von der Dextrose und Lävulose abweichendes Reductions- und optisches Drehungs-Vermögen besitzen.

Durch Fällen der Honig-Lösungen mit Alkohol nimmt die Dextrose nach beiden Methoden bedeutender ab als die Lävulose, ja letztere

nimmt unter Umständen sogar zu. Die Ab- und Zunahme ist bei den einzelnen Honigen sehr verschieden und kann nicht allein durch ein Mitausscheiden von eigentlicher Dextrose und Lävulose erklärt werden; denn es ist nicht abzusehen, weshalb Alkohol aus einer Lösung beider Zuckerarten bald mehr Dextrose, bald mehr Lävulose fällen sollte, zumal bei dem nur aus Invertzucker bestehenden Kunsthonig die Procentmengen an Dextrose und Lävulose vor und nach der Alkohol-Fällung nahezu gleich geblieben sind, beziehungsweise eine gleichmässige Abnahme erfahren haben.

Der im Bienenhonig (auch Stärkesyrup und Stärkezucker) vorhandene, fremde Körper ist zuweilen reductionsfähiger als Dextrose und Lävulose, der optisch active stark rechtsdrehend. Der reducirende Körper scheint mit dem optisch rechtsdrehenden nicht völlig identisch zu sein, es ist aber möglich, dass beiden Körpern beide Eigenschaften gleichzeitig aber in verschiedenem Maasse zukommen.[1])

Ein Versuch, durch Darstellung der Osazone nach E. Fischer diesen oder diese fremden Körper von der Dextrose und Lävulose zu trennen, hat bis jetzt zu keinem Resultat geführt.

Im Uebrigen folgt aus diesen Untersuchungen:

1. Für eine Bestimmung der Dextrose und Lävulose im Honig ist das Neubauer'sche Polarisationsverfahren nicht geeignet; auch das bessere Titrationsverfahren von Sachsse-Soxhlet liefert wegen eines vorhandenen fremden Körpers, der ein anderes Reductionsvermögen als Dextrose und Lävulose besitzt, keine genauen Resultate.

2. Das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose in den Bienenhonigen ist ein sehr schwankendes; in vorstehenden natürlichen Honigsorten kommen (nach dem Titrationsverfahren) auf 100 Theile Lävulose 72,5 bis 109 Theile Dextrose, während Fr. Soxhlet und N. Sieben in 60 notorisch echten Bienenhonigsorten auf 100 Theile Lävulose sogar 47,3 bis 131,8 Theile Dextrose fanden, also noch grössere Schwankungen. Letztere werden durch Fällen der Honige mit Alkohol nicht verringert.

3. Aus dem Grunde kann das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose nicht dazu dienen, um eventuell den Zusatz von dextrosereichem Stärkezucker beziehungsweise Syrup zum Honig zu erkennen. Denn durch Zusatz geringer Mengen Stärkezucker beziehungsweise Syrup (bis zu 25 %) wird, wenn ein dextrosearmer Honig verwendet ist, die Dextrose in dem Gemisch nicht oder nicht viel mehr erhöht, als sie im natürlichen Honig auftreten kann.

4. Anders ist es mit dem optischen Verhalten. Wir sehen, dass der rechtsdrehende Tannenhonig nach Beseitigung der Dextrine etc. durch Fällen mit Alkohol eine Linksdrehung annimmt, während bei den mit 25 % Stärkesyrup beziehungsweise Stärkezucker versetzten Honiggemischen nach Fällen mit Alkohol eine Rechtsdrehung bleibt.

Sollten demnach alle rechtsdrehenden Honige dieselbe Eigenschaft besitzen, so würde der Nachweis dieser beiden Zusatzmittel sehr einfach sein.

[1]) Vergl. des Weiteren die Dissertation von W. Karsch.

Nimmt nach der oben S. 13 angegebenen Fällung mit Alkohol die alkoholische Lösung eine Linksdrehung an, so liegt rechtsdrehender Naturhonig vor; bleibt aber die alkoholische Lösung rechtsdrehend, so kann ein Zusatz von Stärkesyrup, beziehungsweise Stärkezucker angenommen werden.[1])

Nachschrift.

In dieser Zeitschrift **33**, 397 berichtet Dr. Ed. v. Raumer über neue, rechtsdrehende Honigsorten, nämlich solche, die von mit Honigthau befallenen Pflanzen stammen. Auf mein Ersuchen hatte Herr Dr. v. Raumer die grosse Freundlichkeit, mir 2 Proben von solchem Honig:

I. Reiner Blüthenhonig von mit Honigthau befallenen Pflanzen,

II. desgleichen, aber vielleicht etwas Coniferenharz enthaltend,

zu übersenden, die wir nachträglich in vorstehender Weise untersucht haben.

40 *g* der Honigproben wurden bis zu 40 *cc* mit Wasser gelöst, hiervon 20 *cc* = 20 *g* Honig ganz allmählich unter beständigem Umschütteln mit absolutem Alkohol bis zu 250 *cc* versetzt, 1 Tag stehen gelassen und filtrirt. 100 *cc* des Filtrats, 8 *g* Honig entsprechend, wurden bis auf etwa 10 *cc* Rückstand im Wasserbade eingedampft, diese unter Zusatz von etwas Bleiessig und Natriumcarbonat mit Wasser auf 20 *cc* gebracht, filtrirt und im 100 *mm*-Rohr im Halbschattenapparat polarisirt.

Es wurde gefunden:

	Honig I.	Honig II.
1) Drehung des ursprünglichen Honigs in 10procentiger Lösung	+ 2°24′	+ 2°6′
2) Lösung von 8 *g* Honig in 20 *cc* Wasser nach Ausfällen mit Alkohol im 100 *mm*-Rohr	— 0°58′	— 1°40′

Die Drehung des ursprünglichen Honigs in 10procentiger Lösung im Halbschattenapparat wurde von Dr. v. Raumer zu 2°35′ (I) und 2°16′ (II), also übereinstimmend mit dem hiesigen Resultat, gefunden.

Man sieht, dass auch diese rechtsdrehenden Naturhonige nach dem Fällen mit Alkohol eine Linksdrehung angenommen haben.

Nothwendig ist nur, dass man beim Zusatz von Alkohol recht langsam vorgeht und beständig stark umschüttelt; besonders im Anfang darf zu der wässrigen Lösung, beziehungsweise Emulsion, der Alkohol nur allmählich zugesetzt werden, so dass die anfängliche Trübung sich wieder löst. Wird die Fällung zu rasch vorgenommen, so kann zu leicht Dextrose und Lävulose von dem Dextrin eingeschlossen und mit ausgefällt werden. Auch empfiehlt sich ein 2—3tägiges Stehen der alkoholischen Fällung, weil sich beim längeren Stehen immer noch etwas Dextrin ausscheidet.

J. König.

---

[1]) Nur sehr rohrzuckerreiche Honige könnten unter Umständen Rechtsdrehung behalten. Die Menge des Rohrzuckers würde sich aber dann leicht auf andere Weise nachweisen lassen.

Ueber die Ausführung der Fehling'schen Titrirung in der Weinanalyse.

Von

Arthur Bornträger in Portici.

In den officiellen Verordnungen über die Analyse der Weine wird meistens vorgeschrieben oder wenigstens zugelassen, den Zucker durch Titrirung nach Fehling-Soxhlet zu bestimmmen, welche Methode auch für die Weinanalyse trotz gegentheiliger Aeusserungen ausreichend genau ist, selbst wenn viel Zucker vorhanden ist. Es wird in jenen Angaben, sofern der Art der Ausführung dieser Titrirungen überhaupt Erwähnung geschieht, ebenso wie in vielen Handbüchern, diejenige der beiden von Soxhlet studirten Formen der Methode vorgeschrieben, bei welcher die alkalische Kupferlösung im unverdünnten Zustande mit der auf 0,5—1 % Zuckergehalt gebrachten Flüssigkeit titrirt wird. Bei dieser Art der Ausführung der Titrirungen könnte man verdünntere Zuckerlösungen eigentlich nur nach dem Einengen untersuchen, was umständlich sein würde. Ausserdem sind ziemlich bedeutende Volumina der Fehling'schen Flüssigkeit für jeden Versuch erforderlich, damit man das Kochen auf freiem Feuer bequem vornehmen kann. In der That wird die Anwendung von je 50 *cc* der alkalischen Kupferlösung vorgeschrieben.

Die erwähnten Missstände fallen fort, wenn man, wie ich dies schon seit längerer Zeit[1]) thue, diejenige der von Soxhlet studirten Formen der Methode anwendet, bei welcher die Fehling'sche Lösung mit 4 Volumen Wasser verdünnt wird. Einerseits lässt sich dann, wie ich bei der Weinanalyse immer gethan habe[1]), die Titrirung schon mit 10 *cc* der alkalischen Kupferlösung ausführen. Andererseits kann man bei Vorliegen verdünnterer Zuckerlösungen das streng genommen sonst erforderliche Concentriren ersparen, indem man die Fehling'sche Lösung nicht mit 4 Volumen Wasser verdünnt, sondern mit einer unseren Zwecken entsprechenden geringeren Menge, wie ich zu verfahren vorgeschlagen habe[2]). Auf Grund der Soxhlet'schen Resultate

[1]) Vergl. L'Orosi 1888, S. 325; Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 477; 1892, S. 333, 358; 1893, S. 600; 1894, S. 236, 454.

[2]) L'Orosi a. a. O.; Zeitschrift f. angew. Chemie 1894.

berechnet sich nämlich für 10 *cc* Fehling'scher Lösung bei Zusatz von 40 *cc* Wasser ein Verbrauch von 10,31, beziehungsweise 5,15 *cc* an 0,5-, beziehungsweise 1 procentiger Invertzuckerlösung, so dass das Totalvolumen des 2 Minuten im Sieden zu erhaltenden Gemisches etwa 60, beziehungsweise 55 *cc* betragen würde. Hieraus ergibt sich, dass es genügt, bei der Titrirung verdünnterer Lösungen den Wasserzusatz (40 *cc*) derart zu verringern, dass das Totalvolumen ebenfalls etwa ein solches von 55—60 *cc* bleibt. Bei Vorliegen von mehr als 1 procentigen Zuckerlösungen empfiehlt es sich dagegen nicht [1]), durch blosse Erhöhung des Wasserzusatzes bei den Titrirungen abhelfen zu wollen, da sonst schon geringe Fehler beim Ablesen an der Bürette einen Einfluss auf die Resultate ausüben könnten, wenn nur 10 *cc* der alkalischen Kupferlösung zur Anwendung gelangen. Diese Ablesefehler könnten dann von Bedeutung werden, wenn jene mehr als 1 procentige Lösung bereits aus zuckerreichen Flüssigkeiten durch Verdünnung erhalten worden sein sollte. Was diesen Punkt anbelangt, so würde zum Beispiel bei der Untersuchung von auf 1 % gebrachten 10-, beziehungsweise 20 procentigen Invertzuckerlösungen ein Ablesefehler von 0,05 *cc* den Zuckergehalt der concentrirten Flüssigkeiten um 0,1, beziehungsweise 0,20 % zu hoch oder zu niedrig finden lassen. Es könnte nun eingeworfen werden, dass ja doch natürlicherweise ein gleich grosser Titrirfehler denselben Einfluss ausüben müsste, und dass daher der Gebrauch von nur 10 *cc* der Fehling'schen Lösung zu verwerfen sei, welches Volum unter obigen Verhältnissen von 0,05154 *g* Invertzucker reducirt wird. Um von vornherein einem solchen Einwande zu begegnen, bemerke ich Folgendes. Wenn man, wie ich stets thue, die Zuckerlösung auf etwa 0,5 % brächte, so würde ein Titrirfehler von 0,05 *cc* für die Untersuchung 10-, beziehungweise 20 procentiger Zuckerlösungen [2]) nur einen Fehler von 0,05, beziehungsweise 0,1 % in den Resultaten bewirken. Und ein grösserer Fehler als 0,05 *cc* ergibt sich nicht beim Titriren, unter Anstellung der Endreaction mit Essigsäure und Ferrocyankalium in einer rasch abfiltrirten Probe der siedenden Flüssigkeit, wenn man das Mittel von zwei Versuchen nimmt,

---

[1]) L'Orosi a. a. O.

[2]) Bei der Analyse sehr zahlreicher Süssweine der verschiedensten Typen habe ich nur ein einziges Mal mehr als 20 % auf Invertzucker berechneter reducirender Substanz gefunden, und zwar handelte es sich um einen Tokayer mit 40,1 % Zucker.

bei denen der Verbrauch an verdünnter Zuckerlösung nur um 0,1 *cc* verschieden ist, und bei welchen in einem Falle Ferrocyankalium noch eine Bräunung, im andern aber keine Reaction mehr erzeugt hatte.

Was noch weiter die Ausführung der Titrirungen anbetrifft, so lasse ich, wenigstens bei den entscheidenden Versuchen, die Zuckerlösung zu der kalten, verdünnten Fehling'schen Lösung laufen und nicht zu der heissen, wie dagegen oft angerathen worden ist. Man kann dann, um genau das beabsichtigte Volum der Zuckerlösung anzuwenden, das Zusammenlaufen derselben in der Bürette abwarten, bevor das Erhitzen begonnen wird. Wollte man dagegen die Zuckerlösung der heissen Flüssigkeit hinzufügen, um nach einigem Kochen den Stand in der Bürette zu beobachten und, falls nicht das beabsichtigte Volum ausgelaufen sein sollte, diesen Fehler corrigiren, so würde nicht mehr genau die Zeitdauer von 2 Minuten beim Sieden eingehalten werden.

Das Kochen sollte, um ein Umherspritzen der Flüssigkeit zu verhüten und um den oxydirenden Einfluss der Luft möglichst zu vermeiden, nicht in einer Schale, sondern in einem, auf ein Drahtnetz gestellten Kölbchen vorgenommen werden. Ein partielles Wiederoxydiren und in Folge dessen ein Wiederauflösen von Kupfer kann unter Umständen (bei zu langem Zögern) statthaben, wenn man bei den ersten, vorläufigen Versuchen die heisse, in einer Schale befindliche Flüssigkeit, wie dies vielfach angerathen und ausgeübt wird, einige Zeit ohne weiteres Erhitzen ruhig stehen lässt, um dann die Farbe der oberen, klaren Schicht zu beobachten. Diese Beobachtung lässt sich allerdings besser bei Anwendung einer Porzellanschale als bei Gebrauch von Kolben anstellen. Aber auch im letzteren Falle bieten sich keine ernsten Schwierigkeiten dar, wenn man das Kölbchen auf eine weisse Unterlage gestellt hatte. In der That gelingt es bei dieser Art der Ausführung der Vorprüfung, durch nachfolgende weitere Zusätze von Zuckerlösung, sich bis auf wenige Zehntel Cubikcentimeter dem wirklich erforderlichen Verbrauche an Zuckerlösung zu nähern, worauf dann die entscheidenden Titrirversuche unter Anstellung der Endreaction mit Essigsäure und Ferrocyankalium folgen. In einem Kölbchen wird sich jedenfalls ein Wiederauflösen von Kupfer viel schwerer ergeben als bei Gebrauch von Schalen. In einigen Handbüchern finden sich bildliche Darstellungen der Fehling'schen Titrirungen, in welchen man die Bürette während des Erhitzens über die in einer Schale befindliche Flüssigkeit gestellt sieht. Dies geschieht in der Absicht, während des Siedens weitere

Zuckerlösung zusetzen zu können, ohne die Schale vom Feuer zu nehmen oder die Bürette zu bewegen. Eine solche Anordnung des Versuches ist zwar recht bequem, sie dürfte aber wohl schwerlich empfehlenswerth sein, auch abgesehen vom Gebrauch einer Schale statt eines Kölbchens.

Für das Abfiltriren einer Probe der Flüssigkeit, welches sofort nach Beendigung des Kochens zu geschehen hat, sollten wohl besser nicht die mehrfach vorgeschlagenen Faltenfilter, sondern glatte, gut anliegende Filter benutzt werden, um eine Oxydation von Kupferoxydul möglichst zu verhüten und auch um ein völlig klares Filtrat zu erzielen. Die ganze Flüssigkeit auf's Filter zu giessen, wie auch vorgeschrieben wurde, ist überflüssig, vielmehr empfiehlt es sich nur ein geringes Volum der Flüssigkeit abzufiltriren. Sobald genug Filtrat für die Prüfung aufgefangen ist, hebt man das Trichterchen mit dem Filter ab. In dieser Weise vermeidet man eine theilweise Oxydation des Kupferoxyduls. Wenn das Papier nicht sehr dicht ist, so filtrirt die Flüssigkeit leicht trübe. Es sind dann doppelte oder dreifache u. s. w. Filter zu nehmen, da sonst das fein vertheilte Oxydul sich in der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit an der Luft rasch oxydirt. In Folge dessen würde die Reaction mit Ferrocyankalium auch dann eintreten, wenn genügend Zucker angewendet worden war. Das Ferrocyankalium kann man, beiläufig bemerkt, dem heissen oder kalten, mit Essigsäure angesäuerten Filtrate zusetzen.

Was die Fehling'sche Flüssigkeit anbetrifft, so bewahrt man, jetzt wohl fast allgemein, die Kupferlösung getrennt von der alkalischen Seignettesalzlösung auf. Bekanntlich hängt die oft wahrgenommene Veränderlichkeit des Gemisches beider Flüssigkeiten, also der eigentlichen Fehling'schen Lösung, beim Aufbewahren vom weinsauren Kalium-Natrium ab. Auch die alkalische Seignettesalzlösung wird nicht selten mit der Zeit unbrauchbar, weshalb häufige Erneuerung derselben anempfohlen wird. Wenn aber die wässrige Auflösung dieses Salzes vor dem Zusatze des Aetznatrons von den gewöhnlich darin schwimmenden Holzsplitterchen u. s. w. abfiltrirt wird, so hält sich die später alkalisch gemachte Flüssigkeit lange Zeit in dem Sinne unverändert, als das nunmehr bereitete Gemisch derselben mit 1 Volum der Kupferlösung beim Kochen kein Kupferoxydul abscheidet, natürlich sofern keine reducirenden Stoffe zugesetzt werden.

Das Fehling'sche Gemisch muss frei von Eisen sein, da selbst bei Gegenwart blosser Spuren des letzteren bei der Endreaction bald

eine grünliche Färbung eintritt, weil sich das vorhandene Eisenoxydul an der Luft oxydirt und die geringe Menge des dabei entstehenden Oxydes bei Gegenwart von Essigsäure mit dem Ferrocyankalium eine Farbenreaction gibt. Daraus würde sich eine Unsicherheit in der Entscheidung ergeben, falls man nicht sofort nach dem Abfiltriren die Prüfung anstellte, zum Beispiel die filtrirte Flüssigkeit vor dem Zusatze des Ferrocyankaliums erst erkalten liesse. Meistens wird ein etwaiger Eisengehalt der Fehling'schen Lösung wohl vom Kupfersulfate abhängen, welches daher wiederholt umkrystallisirt werden muss, sofern es nicht eisenfrei ist. Das Seignettesalz ist ebenfalls auf Eisen zu prüfen und ebenso das Aetznatron (alkoh. dep.).

Zur Controle des Wirkungswerthes der alkalischen Kupferlösung empfehle ich das von mir angegebene Verfahren [1]).

Die Berechnung der Resultate sollte bei Most- und Weinanalysen nicht, wie bis vor kurzer Zeit meistens vorgeschrieben worden ist, auf Dextrose, sondern stets auf Invertzucker geschehen. Schon im Jahre 1888 habe ich diesen Vorschlag gemacht [2]) und denselben später wiederholt [3]), sowie auch noch mehrfach [4]) diese Art der Berechnung erwähnt. List [5]) hat diese Abänderung gutgeheissen, welche auch von der Berliner Weincommission des Jahres 1892 [6]), sowie ferner im Jahre 1893 von der Commission für eine Weinstatistik des deutschen Reiches [6]) und von einer Privatversammlung [7]) von Directoren italienischer landwirthschaftlicher Versuchsstationen angenommen worden ist.

Es blieb noch zu untersuchen, bis zu welchem niedrigsten Zuckergehalte der ohne weitere Verdünnung zu titrirenden Flüssigkeit sich meine oben erwähnte Modification der Fehling-Soxhlet'schen Methode anwenden lasse. Bei Vorliegen einer 0,1031 procentigen Invertzuckerlösung dürfte man schon gar kein Wasser mehr bei der Titrirung zusetzen, da 10 *cc* Fehling'scher Flüssigkeit unter den oben besprochenen Verhältnissen 50 *cc* der Zuckerlösung verbrauchen würden, so dass schon ohne Wasserzusatz ein Totalvolum von 60 *cc* erreicht

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 333; 1893, S. 600; 1894, S. 351.
2) L'Orosi a. a. O.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 358.
4) Daselbst 1889, S. 477, 538; 1892, S. 207.
5) Vierteljahresschrift f. Chemie d. Nahrungsmittel u. s. w. 1892, S. 179.
6) Diese Zeitschrift **32**, 650.
7) Le Stazioni sperim. agrarie ital. **25**, 227 (1893).

werden würde. Es lassen sich aber auch noch verdünntere Zuckerlösungen ohne vorheriges Eindampfen untersuchen, wie aus Nachstehendem hervorgeht. Als ich eine genau 0,5 procentige Invertzuckerlösung[1]) mit 10 *cc* Fehling'scher Flüssigkeit unter Wasserzusätzen von 40, beziehungsweise 90 *cc* titrirte, wurden 10,30, beziehungsweise 10,50 *cc* der ersteren verbraucht, so dass man also im letzteren Falle 0,491 % statt der wirklich vorhandenen Menge Zucker gefunden haben würde. Hiernach würde man bei einem Totalvolum der Flüssigkeit von 110,5 *cc*, also bei einem Volumen der verbrauchten Zuckerlösung von 100,5 *cc*, statt der in einem gegebenen Falle wirklich vorhandenen 0,05 % Invertzucker 0,049 % finden, somit sehr annähernd die gleiche Menge. Man kann daher auch Invertzuckerlösungen mit weniger als 0,1 % an diesem Zucker ohne vorheriges Einengen titriren, wobei kein Wasser zuzusetzen ist. Natürlich dürften solche Flüssigkeiten nicht durch übertrieben starke Verdünnung von concentrirten Zuckerlösungen dargestellt worden sein, deren Zuckergehalt man genau kennen lernen wollte, da sonst der Fehler in Folge der starken Multiplicirung zu gross werden würde. Die Flüssigkeiten müssen vielmehr schon von Natur aus sehr zuckerarm sein (zum Beispiel ganz vergohrene Weine).

Wenn es sich darum handelt, den Zuckergehalt in Lösungen zu bestimmen, welche nicht mehr als 0,2 % Zucker enthalten sollten, so lässt sich[2]), sofern man nicht zu viel jener Flüssigkeiten verbrauchen will, von nur 2 *cc* Fehling'scher Lösung ausgehen. Für Flüssigkeiten mit 0,2 bis 0,4 % könnte man 4 *cc* der alkalischen Kupferlösung anwenden. Man würde auf 2, beziehungsweise 4 *cc* der letzteren je 5,15 *cc* einer 0,2-, beziehungsweise 0,4 procentigen Invertzuckerlösung verbrauchen, also ein genügend grosses Volumen. Bei Anwendung von 2, beziehungsweise 4 *cc* der Fehling'schen Flüssigkeit wäre das Totalvolumen durch eventuellen Wasserzusatz auf mindestens 22 *cc* zu bringen, um nicht concentrirtere Gemische zu erhalten, als den Verhältnissen bei der Titrirung 1 procentiger Zuckerlösungen mit der vierfach verdünnten Fehling'schen Lösung entsprechen würde. Sollte weniger als 0,05 % Zucker vorhanden sein, was man sofort daraus ersieht, dass zur Reduction von 2 *cc* Fehling'scher Flüssigkeit 20 *cc* der unverdünnten Zuckerlösung nicht hinreichen, so sagt man bei Vorliegen eines Weines einfach: Der Wein enthält weniger als 0,05 % reducirenden Zuckers.

---

[1]) Dargestellt nach Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 351.

[2]) Vergl. L'Orosi a. a. O.

Selbstredend lässt sich meine obige Vereinfachung der Fehling-Soxhlet'schen Titrirmethode auch bei der Bestimmung von Dextrose oder Lävulose anwenden. Was ich oben über die Zulässigkeit der Bestimmung des Invertzuckers in sehr verdünnten, nicht eingedampften Lösungen gesagt habe, wird in seinem ganzen Umfange auch für die Dextrose gelten, da Soxhlet zwischen diesen Zuckerarten, abgesehen von der Grösse der Reductionscoëfficienten, keinen Unterschied beziehentlich der Titrirungen gemacht hat. Es wird sich daher auch auf die Lävulose, den anderen Bestandtheil des Invertzuckers, übertragen lassen.

Eine neue Methode zur gasvolumetrischen Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten.

Von

F. Gantter.

Vor Kurzem[1]) habe ich eine Methode zur gasometrischen Bestimmung des Stickstoffs in der Salpetersäure mit Hülfe des von mir angegebenen Gasvolumeters[2]) beschrieben, welche auf der Entwicklung von Stickoxyd beim Erwärmen der Salpetersäure mit Kupfer und Schwefelsäure beruht. Diese Methode gibt unter genauer Einhaltung der dort angegebenen Bedingungen zwar befriedigende Resultate, wenn es sich um die Bestimmung grösserer Mengen von Stickstoff handelt, bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen dagegen fallen die Resultate zu niedrig aus. Die Ursache davon ist darin zu suchen, dass beim Erwärmen stark verdünnter Salpetersäure mit Kupfer und Schwefelsäure Salpetersäuredämpfe unzersetzt entweichen und dadurch der Reduction durch das Kupfer entgehen. Man kann diesem Uebelstand wohl dadurch abhelfen, dass man der zu bestimmenden nur wenig Nitrat enthaltenden Lösung eine gewogene Menge, zum Beispiel 100 *mg* Kaliumnitrat zusetzt und die diesem Gewicht entsprechende Anzahl Cubikcentimeter Stickoxyd schliesslich in Abzug bringt. Da es bei dieser Methode aber erforderlich ist, aus dem Apparate vorher die Luft durch Wasserstoff zu verdrängen und dies, so schnell es auch ausgeführt werden kann, doch immerhin einige

1) Diese Zeitschrift **32**, 561.
2) Diese Zeitschrift **32**, 553.

Zeit in Anspruch nimmt, so habe ich jetzt eine bequemere Methode ausgearbeitet, bei welcher der Stickstoff der Salpetersäure als solcher entwickelt und gemessen wird.

Diese Methode beruht auf folgenden Reactionen:

1) Wenn man ein salpetersaures Salz in concentrirter Lösung mit phosphoriger Säure und Schwefelsäure erwärmt, so wird die Salpetersäure zu salpetriger Säure reducirt.

2) Wenn man eine Lösung von salpetriger Säure mit Chlorammonium anhaltend kocht, so wird Stickstoff sowohl aus der salpetrigen Säure als aus dem Chlorammonium frei.[1])

Diese Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\text{I.}\quad N_2O_5 + P_2O_3 = N_2O_3 + P_2O_5.$$

$$\text{II.}\quad N_2O_3 + 2\,NH_4Cl = 2\,N_2 + 3\,H_2O + 2HCl.$$

Die Nitratlösung gibt somit bei dieser Reaction doppelt so viel Stickstoff ab, als sie enthält.

Beide Reactionen lassen sich nun in einer Operation ausführen, dadurch, dass man die Nitratlösung mit phosphoriger Säure, Chlorammonium und Schwefelsäure zusammen langsam erwärmt. Die frei werdende Salpetersäure gibt ihren Sauerstoff an die phosphorige Säure ab und die sich bildende salpetrige Säure kommt im Entstehungsmomente mit Chlorammonium zusammen und wird dann sofort zu Stickstoff reducirt. Man hat also nur nöthig, mit einem reinen salpetersauren Salz auf diese Weise mit meinem Gasvolumeter[2]) eine Normalbestimmung zu machen, das heisst festzustellen, wie viel Milligrammen Stickstoff 1 *cc* des verdrängten Wassers entspricht und dann das zu prüfende Nitrat in gleicher Weise zu behandeln.

Nachdem durch Vorversuche gefunden war, dass beim Erwärmen von salpetersaurem Salz mit phosphoriger Säure und Schwefelsäure salpetrige Säure entsteht, wurde zunächst untersucht, ob der zweite Theil der obigen Reactionen, die Zersetzung der salpetrigen Säure durch Chlorammonium, quantitativ verläuft. Zu diesem Zweck wurde einerseits der aus einer gewogenen Menge Chlorammonium durch Erhitzen mit einer Lösung von salpetrigsaurem Natron im Ueberschuss entwickelte Stickstoff gemessen, und andererseits umgekehrt der aus einer Lösung von salpetrigsaurem Natron von bestimmtem Gehalt durch Erwärmen

---

[1]) Diese Zeitschrift **30**, 714.

[2]) Diese Zeitschrift **32**, 553.

mit Chlorammonium im Ueberschuss entwickelte Stickstoff, und aus jeder dieser Bestimmungen berechnet, welchem Gewicht Stickstoff 1 *cc.* verdrängtes Wasser entspricht.

Zur Ausführung dieser Vorversuche wurden 250 *mg* NH_4Cl, enthaltend 65,4 *mg* N, gelöst in 3 *cc* Wasser, nach Zusatz von 300 *mg* festem $NaNO_2$ im Entwicklungskolben des Gasvolumeters anhaltend gekocht, wobei in zwei Versuchen 113,4 *cc* Wasser verdrängt wurden, welche aus 65,4 *mg* N stammten; es entsprach demnach 1 *cc* Wasser = 0,576 *mg* N. Um zu sehen, wie diese Zahl mit der aus Chlorammonium durch Zersetzen mit Bromlauge direct gefundenen übereinstimmt, wurden 250 *mg* Chlorammonium im Gasvolumeter mit Bromlauge zersetzt und dabei 57,0 *cc* Wasser verdrängt. Es entsprach somit 1 *cc* = 1,147 *mg* N. Dieser Werth ist gerade das Doppelte von dem aus Chlorammonium durch Zersetzen mit salpetrigsaurem Natron erhaltenen und dadurch ist bewiesen, dass bei letzterer Reaction in der That doppelt so viel Stickstoff entwickelt wird, als dem Stickstoffgehalt des Chlorammoniums gemäss der obigen Gleichung entspricht.

Es wurde nun der gleiche Versuch in umgekehrter Anordnung durch Kochen von salpetrigsaurem Natron mit einem Ueberschuss von Chlorammonium in folgender Weise wiederholt:

In einer Lösung von salpetrigsaurem Natron wurde durch Titriren mit $^1/_2$ Normal-Chamäleon (1 *cc* = 3,5 *mg* N) der Stickstoff genau bestimmt. 3 *cc* dieser Lösung brauchten 16,45 *cc* Chamäleon = 57,57 *mg* N. 3 *cc* derselben Lösung verdrängten im Gasvolumeter nach Zusatz von 500 *mg* Chlorammonium bei anhaltendem Kochen

98,8 *cc* Wasser, somit ist 1 *cc* = 0,582 *mg* N,
99,2 « « « « 1 « = 0,580 « N,

während aus Chlorammonium die Zahl 0,576 erhalten wurde.

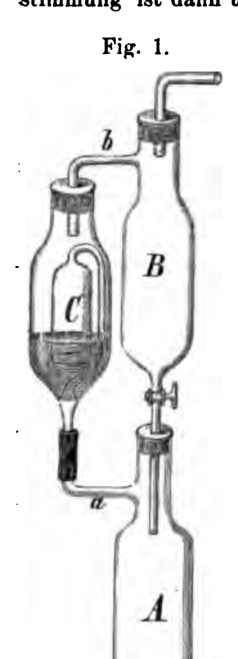
Durch diese Versuche ist somit bewiesen, dass die beim Erhitzen von salpetrigsaurem Natron mit Chlorammonium vor sich gehende Reaction quantitativ im Sinne der angegebenen Gleichung verläuft.

Es wurde nun weiter festzustellen gesucht, ob die Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure und Stickstoff durch phosphorige Säure bei Gegenwart von Chlorammonium quantitativ verläuft. Dabei zeigte sich, dass dies beim Einhalten einiger Bedingungen der Fall ist.

Bei der Ausführung der Reaction kommen vor Allem zwei Fehlerquellen in Betracht: Das Entweichen von nicht vollständig zu Stickstoff

reducirten Stickoxyden und das Zurückbleiben von kleinen Mengen nicht ausgetriebener Salpetersäure im Rückstande. Man muss daher die Gasentwicklung so leiten, dass dieselbe anfangs nur sehr langsam und bei möglichst niederer Temperatur vor sich geht, so dass die Lösung des Nitrats im Entwicklungsgefäss stets vollkommen farblos bleibt und sich nicht gelb färbt und dass sich durchaus keine rothen Dämpfe bilden. Sobald das der Fall ist, wird das Resultat zu niedrig und die Bestimmung ist dann unbrauchbar. Wenn die Hauptentwicklung mit einer möglichst geringen Menge von verdünnter Schwefelsäure vorüber ist, muss noch ein grosser Ueberschuss von stärkerer Säure zugegeben und anhaltend gekocht werden, um sicher alle Salpetersäure auszutreiben und zu reduciren.

Fig. 1.



Bei der Ausführung dieser Methode im Gasvolumeter ist es ferner noch nothwendig, die aus dem Chlorammonium gleichzeitig mit dem Stickstoff frei werdenden Salzsäuredämpfe zu absorbiren. Zu diesem Zweck muss man ein mit Natronlauge beschicktes Absorptionsrohr an dem Entwicklungsgefäss anbringen. Dieses Absorptionsrohr C (Fig. 1) ist, wie aus der Zeichnung ohne Weiteres ersichtlich, so eingerichtet, dass die darin befindliche Natronlauge beim Abkühlen nicht in das Entwicklungsgefäss zurücksteigen kann. Dasselbe wird einerseits mit dem Arme a des Entwicklungskolbens A durch einen Kautschukschlauch, andererseits mit dem Arm b der Einlasspipette B durch einen durchbohrten Kautschukstopfen so verbunden, dass die aus dem Entwicklungskolben entweichenden Gase von unten durch den ausgezogenen Theil des Absorptionsrohres und das darin eingeschmolzene innen durch Natronlauge abgesperrte Glasröhrchen eintreten und erst nach dem Durchgehen durch die Natronlauge in den Verdrängungscylinder gelangen. Beim Abkühlen steigt dann die Natronlauge in dem inneren Rohr so weit in die Höhe, bis die Mündung des Rohrs frei wird und dadurch den Durchgang der zurücksteigenden Gasblasen gestattet.

Die besten Resultate erhält man bei folgendem Verfahren:

Zur Zersetzung des Nitrats bringt man 3 *cc* einer Lösung, welche nicht mehr als 300 *mg* Substanz enthält, zugleich mit 500 *mg* krystallisirtem Chlorammonium und 500 *mg* krystallisirter phosphoriger Säure in den Entwicklungskolben und setzt noch 2 *cc* Schwefelsäure (2 Raumtheile concentrirte Schwefelsäure verdünnt mit 1 Raumtheil Wasser) zu. In die Einlasspipette bringt man 5 *cc* derselben Schwefelsäure, setzt sie auf den Entwicklungskolben und schaltet das Natronlauge enthaltende Absorptionsrohr in der beschriebenen Weise ein. Wenn dann der Apparat im Kühlcylinder eingestellt ist, wird der Entwicklungskolben sehr langsam und vorsichtig mit möglichst kleiner Flamme angewärmt, worauf sehr bald eine langsame und gleichmässige Gasentwicklung beginnt, die sich allmählich von selbst steigert, so dass man nach einiger Zeit die Flamme entfernen muss, um eine zu heftige Entwicklung zu vermeiden. Diese Hauptentwicklung muss so regulirt werden, dass die Flüssigkeit sich nicht gelblich färbt. Wenn dieselbe nachgelassen hat und nur noch einzelne Bläschen durch das Absorptionsrohr gehen, entfernt man die Flamme und lässt aus der Einlasspipette die Schwefelsäure langsam in den Entwicklungskolben tropfen und erwärmt von Neuem, worauf wiederum Gasbläschen sich entwickeln. Man steigert nun das Erhitzen langsam so, dass die Flüssigkeit in's Sieden kommt. Unterhält man nun das Sieden einige Zeit, so bemerkt man, dass durch das Absorptionsrohr bald keine einzige Gasblase mehr entweicht und dass, trotzdem die Flüssigkeit stark siedet, die Natronlauge im Absorptionsrohr aufsteigt, weil jetzt die entweichenden Dämpfe nur aus Salzsäure bestehen und daher von der Natronlauge vollständig absorbirt werden. Sobald diese Absorption vollendet ist, treten in Folge der Dampfentwicklung von Neuem Gasblasen im Absorptionsrohr auf. Man kocht nun noch einige Minuten weiter sehr stark, so dass ein Theil der Lösung in das Absorptionsrohr überdestillirt. Dieses Kochen darf aber nicht so lange fortgesetzt werden, bis die Flüssigkeit im Entwicklungskolben in Folge der Concentration der Schwefelsäure sich bräunt, da sonst die Resultate zu hoch ausfallen.

In dieser Weise wurde nun die Normalbestimmung mit salpetersaurem Kali ausgeführt. Dabei verdrängten 250 *mg* KNO_3, enthaltend 34,625 *mg* N, in zwei Versuchen 60,0 *cc* Wasser, daher 1 *cc* Wasser = 0,577 *mg* N. Die Normalbestimmung aus Chlorammonium hatte, wie oben angegeben, 0,576, die aus salpetrigsaurem Natron 0,580 *mg* N ergeben.

Um die Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung auch von kleinen Mengen von Salpetersäure zu prüfen, wurden je 100, 50 und 25 *mg* KNO_3 gelöst in 3 *cc* Wasser und nach Zusatz von je 100 *mg* Chlorammonium und phosphoriger Säure im Gasvolumeter wie oben zersetzt. Dabei verdrängten

100 *mg* KNO_3	24,2	und	23,8 *cc*	Wasser
50 « «	12,4	«	12,0 «	«
25 « «	5,6	«	5,0 «	«

Nimmt man als Factor für die Berechnung 1 *cc* Wasser = 0,577 *mg* N, so ergeben

100 *mg* KNO_3 =	13,73	und	13,96 *mg* N statt	13,85
50 « « =	7,15	«	6,92 « « «	6,93
25 « « =	3,23	«	2,88 « « «	3,46

D i e s e Z a h l e n b e w e i s e n , d a s s d i e S a l p e t e r s ä u r e b e i d i e s e r M e t h o d e q u a n t i t a t i v z u s a l p e t r i g e r S ä u r e u n d d i e s e w e i t e r d u r c h C h l o r a m m o n i u m z u S t i c k s t o f f r e d u c i r t w i r d u n d d a s s d i e M e t h o d e a u c h z u r B e s t i m m u n g s e h r k l e i n e r M e n g e n v o n S a l p e t e r s ä u r e a n g e w e n d e t w e r d e n k a n n.

Als weiteren Beleg für die Richtigkeit und Genauigkeit der Methode führe ich noch folgende Bestimmungen an, welche in der Weise ausgeführt wurden, dass aus der gefundenen Zahl der Cubikcentimeter ohne weitere Rechnung die Procente abgelesen werden konnten.

Die Normalbestimmungen ergeben, dass 0,578 *mg* N = 1 *cc* sind, 57,8 *mg* daher = 100 *cc*. Könnte man 57,8 *mg* N abwägen, so würden diese 100 *cc* Wasser verdrängen und wenn man dieses Gewicht = 100 % setzt, so wäre 1 *cc* = 1 %. Wägt man nun von einer Substanz, welche weniger als 100 % N enthält, 57,8 *mg* ab, so würde dieselbe nicht 100 *cc*, sondern proportional dem Stickstoffgehalt weniger als 100 *cc* Wasser verdrängen, das heisst jeder Cubikcentimeter würde direct 1 % sein. Die Empfindlichkeit der Methode lässt sich noch beträchtlich dadurch steigern, dass man nicht 57,8 *mg*, sondern das fünffache davon = 289 *mg* abwägt; dann entspricht 1 *cc* = $^1/_5$ %, das heisst die gefundenen Cubikcentimeter dividirt durch 5 geben den Procentgehalt an N an. Auf diese Weise wurden erhalten aus je 289 *mg*

$NaNO_3$	83,4 *cc* = 16,68 %	statt	16,47 %	N.
	83,2 « = 16,64 «	«	16,47 «	«
NH_4NO_3	87,3 « = 17,47 «	«	17,50 «	«
	87,4 « = 17,48 «	«	17,50 «	«
KNO_3	69,0 « = 13,80 «	«	13,85 «	«
	68,8 « = 13,77 «	«	13,85 «	«

Nicht zu vergessen ist, dass die Zahl 289 keine constante ist, sondern entsprechend dem augenblicklichen Druck- und Temperaturverhältnissen im Apparat aus einer Normalbestimmung mit reinem salpetersauren Salz abzuleiten ist. Die Schwankungen dieses Werthes sind aber äusserst geringe, da man ja leicht stets die gleiche Temperatur im Kühlcylinder erhalten kann.

Die angegebene Methode lässt sich nun mit gutem Erfolg zu folgenden Arbeiten verwenden.

1. Bestimmung des Stickstoffs im Chilisalpeter.

Wenn die Normalbestimmung mit reinem salpetersauren Natron zum Beispiel ergeben hat, dass 1 *cc* Wasser = 0,578 *mg* N ist, so wären von der Probe 289 *mg* abzuwägen, wenn die gefundenen Cubikcentimeter dividirt durch 5 die Procente angeben sollen. Bequem erreicht man dies durch Lösen von 9,633 *g* Chilisalpeter in Wasser und Auffüllen der Lösung auf 100 *cc*; 3 *cc* dieser Lösung enthalten dann 289 *mg* Salpeter. In den Entwicklungskolben bringt man nun 3 *cc* dieser Salpeterlösung, fügt je 300 *mg* krystallisirte phosphorige Säure und Chlorammonium dazu, sowie 2 *cc* der verdünnten Schwefelsäure (2 : 1). In die Einlasspipette bringt man 5 *cc* derselben Schwefelsäure, setzt dann den Apparat nach Einschaltung des mit Natronlauge beschickten Absorptionsrohres zusammen und entwickelt hierauf den Stickstoff in der beschriebenen Weise. Als Beispiel für die Uebereinstimmung der Resultate führe ich folgende aus einer Probe Chilisalpeter erhaltene Zahlen an:

3 *cc* der, wie oben angegeben, dargestellten Lösung ergaben

77,0 *cc*	Wasser	= 15,40 %	N
77,2 «	«	= 15,45 «	«
77,2 «	«	= 15,45 «	«

2. Bestimmung des Stickstoffs im salpetrigsauren Natron.

Der Stickstoff im salpetrigsauren Natron lässt sich nach dieser Methode eben so leicht und sicher bestimmen. Es wurden wie oben

9,633 *g* von käuflichem salpetrigsauren Natron in Wasser gelöst und auf 100 *cc* gebracht. Von dieser Lösung wurden 3 *cc* in den Entwicklungskolben gebracht, 300 *mg* krystallisirtes Chlorammonium zugesetzt und in die Einlasspipette 1 *cc* Schwefelsäure (2 : 1) gegeben. Hierauf wurde die Nitritlösung langsam zum Kochen erhitzt, dann, nachdem keine Gasblasen mehr entwichen, die Schwefelsäure aus der Einlasspipette eingelassen und nun nochmals anhaltend ausgekocht. Dabei wurden gefunden

98,8 *cc* = 19,76 % N
99,2 « = 19,84 « «

Der Stickstoffgehalt dieses Salzes war beim Titriren mit Chamäleon zu 19,98 % gefunden worden.

3. Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser.

Wie oben erwähnt wurde, lassen sich nach dieser Methode auch sehr kleine Mengen von Nitratstickstoff genau bestimmen, und es kann daher nach derselben auch der Gehalt an Salpetersäure im Trinkwasser ermittelt werden.

Zur Bestimmung wird der Trockenrückstand von 500 *cc* Wasser in wenig Wasser gelöst, die Lösung in den Entwicklungskolben filtrirt, das Filter genügend nachgewaschen und die Lösung in dem Kolben selbst, bis beinahe zur Trockne, eingedampft. Zu dem Rückstande setzt man dann 2 *cc* der verdünnten Schwefelsäure (2 : 1) und je 100 *mg* krystallisirtes Chlorammonium und phosphorige Säure und in die Einlasspipette 5 *cc* derselben Schwefelsäure, worauf dann die Entwicklung des Stickstoffs in der beschriebenen Weise vorgenommen wird.

Die gefundenen Cubikcentimeter des verdrängten Wassers werden aus dem für N gefundenen Factor auf N_2O_5 berechnet. Die gute Uebereinstimmung der gefundenen Resultate zeigen folgende in je 500 *cc* eines Wassers ausgeführten Bestimmungen, wobei gefunden wurde:

5,0 *cc* = 11,15 *mg* N_2O_5
5,4 « = 12,04 « «
5,6 « = 12,48 « «

Heilbronn a. N., Laboratorium des Verfassers, August 1894.

Ueber eine neue maassanalytische Bestimmungsmethode der Phosphorsäure in ihren reinen Lösungen.

Von

R. Segalle.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.)

Zum Zwecke der volumetrischen directen Bestimmung der Phosphorsäure in ihren reinen Lösungen wurden im Laufe der letzten Jahre eine Reihe von Methoden publicirt, die sich durch Anempfehlung verschiedener Indicatoren unterscheiden. Dass Lackmus bei Phosphorsäurebestimmungen als Indicator keine guten Dienste leistet, ist seit längerer Zeit bekannt. Das Dialkaliphosphat reagirt amphoter. J. Bongartz [1]) hat als Indicator Methylorange empfohlen, wobei die Endreaction im Stadium der Bildung des Monoalkaliphosphates eintritt. Gleichzeitig constatirte R. Thomson [2]), dass bei Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator die Endreaction sich bei Bildung des Dialkaliphosphates einstellt. Neuerdings wurde diese letztere Methode in Geissler's Laboratorium geprüft. Geissler [3]) bemerkt, dass er bei völliger Abwesenheit von Kohlensäure genau stimmende Resultate erhalten habe. Vergleichende Untersuchungen, bei welchen die gewichtsanalytische Bestimmung zu Grunde gelegt wurde, zeigten jedoch, dafs diese Methode, die wegen ihrer einfachen Ausführung sonst sehr empfehlenswerth wäre, nicht zu exacten Resultaten führt. Die bekannte Empfindlichkeit des Phenolphtaleïns gegen Kohlensäure und die Schwierigkeit, die letztere während der volumetrischen Operationen gänzlich auszuschliessen, machen die Phenolphtaleïnmethode von vorn herein in der Praxis zu einer unsicheren. Auch die Verwendung der Cochenilletinctur, welche mehrfach empfohlen wurde, führt zu keinem befriedigenden Ergebnisse.

In Ermangelung eines untrüglichen Indicators für die directe volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure kam R. Maly [4]) auf den Gedanken, die Phosphorsäure indirect zu bestimmen. Das Princip seiner

---

1) Archiv der Pharmacie **22**, 1.

2) Diese Zeitschrift **24**, 222.

3) Geissler, Pharmaceutische Maassanalyse S. 155—165, siehe überdies Commentar zur österr. Pharm. VII **1**, S. 347.

4) Diese Zeitschrift **15**, 422 ff.

Methode besteht darin, dass er durch einen Ueberschuss von Alkali nach Zusatz von Baryumchlorid, die Phosphorsäure als tertiäres Baryumphosphat ausfällt und den Ueberschuss des Alkalis alkalimetrisch zurückbestimmt, im Sinne der Gleichungen:

$$H_3PO_4 + 3\,NaOH = Na_3PO_4 + 3\,H_2O$$

$$2\,Na_3PO_4 + 3\,BaCl_2 = Ba_3(PO_4)_2 + 6\,NaCl.$$

Auch diese Methode lieferte, trotz der guten Beleganalysen von Seiten Maly's, kein einwandfreies Resultat.

In der vorliegenden Abhandlung möchte ich nun ausführlich über eine neue indirecte volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure berichten, die vor Kurzem in der »Pharmaceutischen Post« als vorläufige Mittheilung von J. Langer [1]) publicirt wurde. Die Methode ergab mit der Gewichtsanalyse vorzüglich übereinstimmende Resultate.

Das Princip dieser Methode, die C. Glücksmann ausgearbeitet hat, beruht darauf, dass die Phosphorsäure, mit überschüssigem Ammon versetzt, bei Gegenwart von Magnesiumsalzen bekanntlich als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt wird, im Sinne der Gleichungen:

$$H_3PO_4 + 3\,NH_3 = (NH_4)_3PO_4$$

$$(NH_4)_3PO_4 + MgSO_4 = NH_4MgPO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

und dass der Ueberschuss an Ammon auf alkalimetrischem Wege festgestellt werden kann.

J. Langer arbeitete zur Prüfung dieser Methode mit einer Magnesiamischung von bekanntem Gehalt an freiem Ammon. Ich habe mich überzeugt, dass man die fertige Magnesiamischung entbehren kann, und dass jede verdünnte Ammonlösung von bekanntem Titer dieselben exacten Resultate liefert. Im Nachstehenden theile ich zur Erhärtung meiner Ausführungen die Beleganalysen mit.

Analysen.

Als Ausgangsmaterial zur Prüfung der verschiedenen Methoden diente mir reine verdünnte Phosphorsäure, die zum Zwecke der volumetrischen Methoden mit destillirtem Wasser entsprechend verdünnt wurde. 20 *cc* der Säure vom Gewichte 23,2012 *g* wurden zu einem Liter mit destillirtem Wasser verdünnt.

---

1) Pharm. Post 1894.

A. Gewichtsanalyse.

25 *cc* dieser Lösung entsprechend 0,58 *g* H_3PO_4 gaben 0,1823 *g* $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 27,74 % reiner Orthophosphorsäure.

50 *cc* ebenderselben Lösung entsprechend 1,16 *g* H_3PO_4 gaben 0,3619 *g* $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 27,83 % Orthophosphorsäure.

B. Volumetrische Analysen.

Bei Verwendung von Methylorange und Cochenilletinctur, bekam ich weder untereinander übereinstimmende, noch auf die gewichtsanalytische Bestimmung passende Zahlen, so dass ich von der Mittheilung der erhaltenen Resultate absehe.

Indicator Phenolphtaleïn.

Je 10 *cc* der erwähnten verdünnten Phosphorsäurelösung verbrauchten bis zum Eintritt der bekannten Rothfärbung:

1) . . . . 10,3 *cc*
2) . . . . 10,4 «
3) . . . . 10,4 «
4) . . . . 10,4 «

einer Natronlösung vom Titer 0,00473. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 25,97 % an Orthophosphorsäure.

Methode von R. Maly.

Ich habe mich zunächst bei Ausführung dieser Methode genau an die Angaben Maly's[1]) gehalten.

Je 10 *cc* der verdünnten Phosphorsäure wurden mit 30 *cc* reiner Natronlauge vom Titer 0,00473 versetzt, zum Sieden erhitzt, mit einigen Cubikcentimetern reiner Baryumchloridlösung versetzt und auf Zusatz einiger Tropfen Corallinlösung mit Salzsäure vom Titer 0,00351 austitrirt. Verbraucht wurden:

1) . . . . 16,9 *cc*
2) . . . . 16,8 «
3) . . . . 16,8 «
4) . . . . 16,8 «

entsprechend einem Gehalt von 26,85 % an reiner Orthophosphorsäure.

Später modificirte R. Maly in seinem gemeinschaftlich mit Dr. Brunner[2]) verfassten Buche seine Methode dahin, dass er vom

---

1) Diese Zeitschrift **15**, 417.

2) Maly und Brunner, pharm. Uebungen S. 15 ff.

abgeschiedenen tertiären Baryumphosphat abfiltrirte und den Ueberschuss des Alkalis im Filtrate bestimmte. Diese Modification ergibt schlechtere Resultate als die ursprüngliche Vorschrift. Dies mag darauf zurückgeführt werden, dass während der Operationen die Flüssigkeit Kohlensäure aus der Luft anzieht, wodurch ein Theil des Alkalis, das eben in Carbonat übergeführt wurde, sich der nachfolgenden alkalimetrischen Bestimmung entzieht ($BaCO_3$).

50 *cc* der verdünnten Phosphorsäurelösung wurden in einem $^1/_2$ Liter-Messkolben mit 150 *cc* Natronlauge vom Titer 0,00473 versetzt, zum Sieden erhitzt, überschüssiges Baryumchlorid zugegeben und nach Verschluss erkalten gelassen. Nach dem Erkalten wurde mit ausgekochtem Wasser bis zur Marke verdünnt, umgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes, gut schliessendes Gefäss filtrirt. Je 50 *cc* verbrauchten auf Zusatz von Lackmus:

1) . . . . 6,7 *cc*
2) . . . . 6,8 «
3) . . . . 6,8 «
4) . . . . 6,8 «

einer Salzsäure vom Titer 0,00351 bis zum Eintritt der Endreaction, entsprechend einem Gehalt von 31,64 % an Orthophosphorsäure.

Methode von C. Glücksmann.

Es lag nahe zu versuchen, die exacte gewichtsanalytische Phosphorsäurebestimmung als Ammoniummagnesiumphosphat in eine volumetrische umzuwandeln. Dass R. Maly diesen nächstliegenden Weg nicht bereits eingeschlagen, und die Fällung der Phosphorsäure mittelst Baryumsalzes vorschlug, ist um so auffallender, als Fr. Mohr in seinem classischen Werke: »Lehrbuch der chem. analyt. Titrirmethode« [1]) gelegentlich der Besprechung maassanalytischer Methoden ausdrücklich sagt: »Man consultire ein ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie über den betreffenden maassanalytisch zu bestimmenden Körper und vergleiche alle Verhältnisse und eine jede gewichtsanalytische Methode, ob sie sich zu einer volumetrischen umwandeln lässt.«

J. Langer, der, wie ich bereits erwähnte, die C. Glücksmann'sche Methode prüfte, arbeitete mit einer Magnesiamischung von bekanntem

---

[1]) Mohr-Classen, VI. Aufl., S. 849. Ueber die Erfindung neuer Titrirmethoden.

Ammon-Titer und erhielt sehr gut mit der Gewichtsanalyse stimmende Resultate. Ich habe zunächst folgenden von Langer[1]) vorgeschlagenen Weg eingehalten und erhielt sehr gut stimmende Zahlen:

20 *g* Magnesiumsulfat wurden in einem $^1/_2$ Liter-Messkolben in 100 *cc* destillirtem Wasser gelöst und zu der Lösung 75 *g* Ammoniak hinzugefügt, wodurch die bekannte Trübung, herrührend von ausgeschiedenem Magnesiumhydroxyd, entsteht. Man setzt noch so viel Chlorammonium hinzu — etwa 10 *g* — bis die Lösung sich klärt. Das Ganze wird bis zur Marke mit destillirtem Wasser verdünnt. Behufs Feststellung des Titers dieser Lösung habe ich je 5 *cc* herauspipettirt und auf bekannte Art mit einer gestellten Säure den Ammongehalt bestimmt. 25 *cc* der verdünnten Phosphorsäure wurden in einen $^1/_4$ Liter-Kolben, in dem sich bereits die bekannte Magnesiamischung befand, eingetragen, das Ganze bis zur Marke verdünnt, umgeschüttelt und einige Stunden stehen gelassen. Nach dem Abfiltriren in ein trockenes Gefäss durch ein trockenes Faltenfilter wurden je 25 *cc* dieser Mischung mit Oxalsäure titrirt. Es wurden verbraucht an Oxalsäure vom Titer 0,00605:

1) . . . . 19,3 *cc*
2) . . . . 19,4 «
3) . . . . 19,4 «
4) . . . . 19,4 «

entsprechend einem Procentgehalt von 27,66 an Orthophosphorsäure.

Aehnliche exacte Resultate erhielt ich, wenn ich ohne Verwendung der Magnesiamischung direct mit einer verdünnten Ammonlösung von bekanntem Titer arbeitete. Dies ist natürlich nur dann möglich, wenn ein völlig neutral reagirendes, wasserlösliches Magnesiumsalz zur Verfügung steht.

Wiewohl man bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure Magnesiumchlorid dem Magnesiumsulfat vorzieht, so verdient bei dieser titrimetrischen Methode das Magnesiumsulfat entschieden den Vorzug, weil es im Handel in der entsprechenden Reinheit vorkommt, während dem Magnesiumchlorid die völlig neutrale Reaction mitunter abgeht. 10 *g* Magnesiumsulfat in Wasser aufgelöst, blieben auf Zusatz von Phenolphtaleïn farblos, und ein einziger Tropfen einer Zehntel-Normal-Natronlauge genügte bereits, den bekannten violetten Stich hervorzurufen, der auf Zusatz eines Tropfens einer Zehntel-Normalsäure sofort verschwand. Ganz ähnlich verhielt sich Lackmus.

---

[1]) Pharmac. Post 1894.

Ein Zusatz von Chlorammonium ist in diesem Falle nicht nöthig, weil Ammonsalze in der Lösung sich ohnehin bilden. Die Analyse wurde in folgender Art durchgeführt:

50 *cc* einer verdünnten Phosphorsäurelösung wurden mit einem Ueberschuss von Ammon, 40 *cc* Ammonlösung vom Titer 0,0157, versetzt, einige Cubikcentimeter einer concentrirten Magnesiumsulfatlösung hinzugegeben, das Ganze bis zur Marke mit destillirtem Wasser angefüllt und kräftig geschüttelt. Nach einstündigem Stehen wurde durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäss filtrirt, je 50 *cc* herauspipettirt und auf Zusatz von Lackmus mit einer Oxalsäure vom Titer 0,00605 austitrirt. Verbraucht wurden:

1) . . . . 28,3 *cc*
2) . . . . 28,3 «
3) . . . . 28,2 «
4) . . . . 28,2 «
5) . . . . 28,2 «

entsprechend einem Gehalte von 27,5 % an Orthophosphorsäure.

In einem zweiten Versuche wurde analog verfahren, nur wurde nach dem kräftigen Umschütteln der Mischung sofort abfiltrirt.

Je 50 *cc* des Filtrates verbrauchten an Oxalsäure von demselben Titer:

1) . . . . 28,15 *cc*
2) . . . . 28,15 «
3) . . . . 28,2 «
4) . . . . 28,2 «
5) . . . . 28,3 «

gerechnet mit 28,2 ergab das einen Gehalt von 27,5 % an Orthophosphorsäure.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Unter allen volumetrischen Bestimmungen reiner Phosphorsäurelösungen gibt die Methode von C. Glücksmann die besten Resultate.

2) Die Bestimmung geschieht am vortheilhaftesten in der Art, dass man die Phosphorsäure in einem Messkolben nach der entsprechenden Färbung mit Lackmustinctur, zunächst mit so viel Ammon von bekanntem Titer — am besten eignet sich hierzu Normallösung — bis zum Eintritt einer deutlichen Blaufärbung versetzt und überdies dasselbe Volum Ammon hinzufügt. Man ist dann sicher, dass sich überschüssiges Ammon in

der Lösung befindet. Nunmehr gibt man einige Cubikcentimeter einer concentrirten aber überschüssig angewendeten Magnesiumsulfatlösung hinzu — ein Ueberschuss schadet nichts — und verdünnt entsprechend bis zur Marke. Nach kräftigem Umschütteln kann sofort abfiltrirt, und der Ueberschuss an Ammon in einem aliquoten Theile durch Rücktitrirung mit einer titrirten Säure ermittelt werden. Zieht man den Ueberschuss an Ammon von der Gesammtmenge Ammon ab, so gibt der Rest die Menge der vorhandenen Phosphorsäure an, indem 3 Molecüle Ammon einem Molecül Orthophosphorsäure gleichzusetzen sind.

3) Die Methode ist, weil man dabei nur den Ueberschuss an Ammon zu titriren hat, und der Ueberschuss an Magnesiumsalzen absolut nichts schadet, für jedes Titersystem gültig; sie ist besonders für die quantitative Bestimmung reiner Phosphorsäurelösungen in der pharmaceutischen Praxis empfehlenswerth.

Ueber eine eigenthümliche Schwierigkeit beim Nachweise des Chlors im Methylenblau nebst anderen Mittheilungen über Methylenblau.

Von

W. Lenz.

Vor einiger Zeit habe ich eine kleine Mittheilung über die Prüfung des Methylenblaus[1]) gemacht, deren Auszug zunächst folgen mag, weil die weitere Bearbeitung der Sache zu Ergebnissen geführt hat, welche die erste Mittheilung berichtigen, und zwar in unerwarteter und daher allgemein interessanter Weise.

In der erwähnten Mittheilung war Folgendes gesagt:

»Das meiste jetzt im Handel zur arzneilichen Verwendung erhältliche Methylenblau besteht aus der freien Base, deren salpetersaure Lösung in Wasser auf Zusatz von Silbernitrat kein Chlorsilber abscheidet. Wenn Benedikt und auch Fischer dem Chlorhydrat die Formel $C_{16}H_{18}N_3SCl$ geben, so dürfte der freien Base die Formel $C_{16}H_{17}N_3S$ zukommen. (In seinen »Künstlichen Farbstoffen« entwickelt Benedikt die Formel $C_{16}H_{18}N_4S$.) Die freie Base bildet grüne, metallglänzende Nadeln, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

---

1) Pharm. Zeitung **39**, 63.

Ein älteres, vor Jahren von mir zum Arzneigebrauch bezogenes Methylenblau gab starke Chlorreaction, hinterliess jedoch beim Verbrennen keine Asche. Diese in Form blauer Blättchen erhältliche Waare hat sich also als chlorwasserstoffsaures Methylenblau entpuppt. Dasselbe eignete sich nach meinen Versuchen auch zu Bakterienfärbungen. Das seiner Zeit von mir im hygienischen Institute von Prof. Robert Koch benutzte Methylenblau war ein schmutzig blaues Pulver, welches starke Chlorreaction und beim Veraschen einen erheblichen zinkhaltigen Rückstand gab. Dasselbe wird also als Zinkchloriddoppelsalz anzusprechen sein.

Es ist klar, dass dieses letztere Salz wegen seines Gehaltes an starkwirkendem Metall von der arzneilichen Verwendung grundsätzlich so lange auszuschliessen ist, als es nicht von den Aerzten ausdrücklich verordnet wird. Ferner dürfte es richtig sein, als Methylenblau die freie (grünschillernde) Base zu verabfolgen, und das (blaue) chlorwasserstoffsaure Salz nur auf ausdrückliche Verordnung zu dispensiren.

Da meines Wissens ärztlicherseits immer nur Methylenblau als solches verordnet worden ist, kommt für den pharmaceutischen Bedarf auch nur die freie Base in Betracht. Zur Prüfung derselben können folgende Ermittelungen dienen: Methylenblau gibt mit Wasser, Weingeist, Chloroform klare, intensiv blaue Lösungen. Die Lösung in Chloroform lässt auf Zusatz ihres fünffachen Volumens Aether oder ihres dreifachen Volumens Benzol ihren Farbstoff zum grössten Theil ausfallen. Die Lösung in Alkohol lässt ihren Farbstoffgehalt auf Zusatz ihres achtfachen Volumens Aether zum grössten Theil fallen, dagegen nicht auf Zusatz des achtfachen Volumens Benzol. Die mit dem achtfachen Volumen Benzol versetzte Lösung des Methylenblaus in absolutem Alkohol lässt, mit Wasser geschüttelt, die Benzolschicht nur wenig gefärbt sich abscheiden. Die Lösung des Methylenblaus in absolutem Alkohol lässt auf Zusatz ihres achtfachen Volumens Schwefelkohlenstoff den Farbstoff zum Theil fallen; die Lösung in Chloroform scheidet ihn auf Zusatz des sechsfachen Volumens Schwefelkohlenstoff zum grössten Theil aus. Diese meines Wissens in der Litteratur bisher nicht bekannten Löslichkeitsverhältnisse sind so eigenartig und weichen so sehr von denen der meisten anderen Anilinfarbstoffe ab, dass sie das Methylenblau recht gut charakterisiren dürften. Sämmtliche oben beschriebenen Fällungen scheiden das Methylenblau in sehr schönen Mikrokrystallen ab. Die wässrige Lösung des Methylenblaus soll durch Silbernitrat nicht getrübt werden, auch nicht nach Zusatz von Salpetersäure.

Die concentrirten Lösungen des Methylenblaus in Wasser werden durch concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure grünlich gefärbt. Beim Verdünnen mit Wasser werden diese grünlichen Lösungen blau und bleiben beim Uebersättigen mit Ammoniak unverändert blau. Officinelle Salzsäure verändert die Färbung der concentrirten wässrigen Lösung von Methylenblau fast nicht; verdünnte Schwefelsäure und ebenso concentrirte Essigsäure sind ohne sichtbare Einwirkung auf dieselbe, Zinnchlorür entfärbt wässrige Methylenblaulösung schnell.

Erwärmt man die wässrige Lösung des Methylenblaus mit Zinkschnitzeln und dem gleichen Volumen Eisessig, so tritt sehr langsam Reaction ein; rasch und vollständig entfärbt sich die Mischung von Methylenblau und Eisessig auf Zusatz von Zinkstaub, und zwar unter Annahme eines hellen grünlichen Farbentones.

In officinellem Ammoniak ist Methylenblau leicht und klar löslich. Diese Lösung wird durch Zinkstaub schon in der Kälte fast augenblicklich entfärbt, wird aber an der Luft fast eben so schnell wieder blau. Die intensiv gefärbte wässrige Lösung des Methylenblaus entfärbt sich auf Zusatz eines gleichen Volumens Schwefelammonium in wenigen Minuten vollständig.

Kali- oder Natronlauge scheiden aus den wässrigen Lösungen des Methylenblaus nach einiger Zeit einen blauen Niederschlag ab.

Zur Prüfung des Farbstoffes auf Arsen, Quecksilber und mineralische Verunreinigungen verfährt man in hinlänglich bekannter Weise.

Bezüglich des spectroskopischen Verhaltens unseres Farbstoffes habe ich folgendes ermittelt: Die entsprechend verdünnte wässrige Lösung des Methylenblaus absorbirt den gesammten rothen Theil des Spectrums bis D $^1/_4$ E und verdunkelt von da ab schwach den grünen Theil bis b $^1/_2$ F. (Die Lösung des Methylvioletts absorbirt hauptsächlich das Gelbgrüne bei D, lässt aber den rothen Theil von d ab frei. Dieses Absorptionsspectrum ist also wesentlich verschieden von demjenigen des Methylenblaus.)

Zur Unterscheidung des Methylenblaus von Aethylenblau färbt man bekanntlich mit Tannin gebeizte Baumwollstücke mit einer concentrirten wässrigen Farbstofflösung aus und behandelt das ausgefärbte Zeug alsdann mit nicht zu verdünnter Chlorkalklösung. Methylenblau wird dadurch bei schwachem Erwärmen entfärbt, Aethylenblau wird silbergrau.

Zur Herstellung des gebeizten Zeuges im pharmaceutischen Laboratorium rathe ich folgendermaassen zu verfahren: Etwa 2 *g* entfettete

Verbandwatte werden zuerst mit einer Lösung von 0,5 *g* Tannin in 10 *cc* Wasser, alsdann mit einer Lösung von 0,1 *g* Brechweinstein in 5 *cc* Wasser und schliesslich mit einer Lösung von 0,1 *g* krystallisirtem Natriumcarbonat in 3 *cc* Wasser übergossen und jedesmal gut durchgearbeitet. Schliesslich nach einigem Verweilen in der Lauge wird die Watte ausgepresst und trocknen gelassen. Die so vorbereitete gebeizte Baumwolle eignet sich zur Ausfärbung mit Methylenblau«.

Wie ersichtlich habe ich das mir zur Zeit vorliegende Methylenblau, dessen wässrige Lösung auf Zusatz von Silbernitrat keinen Niederschlag gab, für chlorfrei, und da keine andere Säure nachweisbar war, für die freie Base gehalten. Dass dem gegenüber die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers in verschiedenen Flüssigkeiten als eigenartige bezeichnet werden mussten, lag auf der Hand, denn gerade diese Löslichkeitsverhältnisse schienen darauf hinzuweisen, dass keine freie Base, sondern ein Salz vorlag. Ein Zweifel an der Zuverlässigkeit des Chlornachweises in chlorwasserstoffsauren Salzen durch Silbernitrat schien jedoch bei der bekannten Schärfe der Reaction geradezu undenkbar. Dennoch sollte derselbe trotz aller Theorie sich in diesem Falle als berechtigt herausstellen. Mein Methylenblau war in der That nicht die freie Base, sondern das chlorwasserstoffsaure Salz! Erhitzt man nämlich einen dünnen Kupferdraht in der Flamme des Bunsen-Brenners vorsichtig bis eben zum Glühen und verbrennt einige Centimeter unterhalb des Kupferdrahtes in derselben Flamme eine Spur des an Platindrahtöse befindlichen Methylenblaus [1]), so tritt sofort, vom Kupferdraht ausgehend die prachtvolle blaugrüne Färbung des Kupferchlorürs mit ihrem charakteristischen Spectrum auf. Es ist also Chlor in dem Methylenblau vorhanden.

Versetzt man etwa 5 *cc* einer 0,1 procentigen Lösung des Methylenblaus mit 0,2 *cc* 10 procentiger Silbernitrat-Lösung, so bemerkt man auch nach stundenlangem Stehen weder bei durchfallendem noch bei auf-

---

[1]) Diese Abänderung der bekannten Berzelius'schen Flammenprüfung auf Halogene ist eben so bequem als scharf. Es lassen sich mit Hülfe derselben so geringe Mengen Chloroform oder Bromäthyl scharf erkennen, als an einem dünnen Platindraht hängen bleiben. Von dem Spiritus aetheris chlorati der Pharmacopoea Germanica musste eine hinreichende Menge mit Hülfe des Glasstabes in die Flamme gebracht werden, ehe die Reaction sicher eintrat. Ich möchte diese Abänderung für verbrennliche Körper wegen der Einfachheit ihrer Ausführung hier ganz besonders empfehlen.

fallendem Licht Trübung oder Niederschlag. Säuert man die Flüssigkeit mit Salpetersäure an, so entsteht nach einiger Zeit ein schwer wahrnehmbarer dunkelblauer Niederschlag, welcher sich abfiltriren, aber nur sehr schwer auswaschen lässt. Löst man diesen möglichst ausgewaschenen Niederschlag in Ammoniak, so wird beim Ansäuren dieser immer noch blauen Lösung mit Salpetersäure Chlorsilber in bläulich gefärbten aber doch sonst ziemlich charakteristischen Flocken gefällt.

Setzt man zu 5 *cc* 0,1 procentiger wässriger Methylenblaulösung 0,1 oder besser 0,2 *cc* Normal-Salzsäure, und fügt dann 0,2 *cc* 10 procentiger Silbernitratlösung zu, so scheint die Flüssigkeit anfangs unverändert. Nach einigen Minuten bemerkt man, namentlich bei auffallendem Lichte, eine Trübung der Flüssigkeit, welche jedoch weit schwerer wahrnehmbar ist, als die Reaction in gleich starker mit Wasser verdünnter Salzsäure, und nach Stunden scheidet sich ein deutlich sichtbarer blauer Niederschlag aus der Flüssigkeit ab.

Das Methylenblau ist also nicht im Stande, die Chlorreaction mit Silbernitrat zu verdecken, wenn demselben Salzsäure über die durch die Formel $C_{16}H_{17}N_3S.HCl$ hinaus angezeigte Menge zugesetzt wird. Wahrscheinlich enthielt das vor Jahren von mir in blauen Blättchen bezogene aschefreie Präparat mehr Salzsäure, als dieser Formel entspricht, und gab daher ohne Weiteres die Chlorreaction. Ich kann das jetzt nicht mehr ermitteln.

Wir haben versucht, diese Verhältnisse auch quantitativ zu verfolgen, und zwar zunächst an einem sehr reinen chlorwasserstoffsauren Methylenblau von E. Merck.

1,2413 *g* desselben gaben 0,0017 *g* = 0,13 % Asche.

0,4241 *g* desselben wurden mit feuchtem Natriumhydroxyd und mit Kaliumnitrat unter einer Decke von Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen, die Schmelze gelöst, mit Salpetersäure in schwachem Ueberschuss erhitzt und mit Silbernitrat gefällt. Erhalten wurden 0,2050 *g* AgCl = 12,29 % HCl. Leider erwies sich das verwendete Natriumhydroxyd etwas chlorhaltig. Der Versuch wurde daher unter Vermeidung jeder Spur chlorhaltiger Reagentien wiederholt.

0,4099 *g* Methylenblau, mit Kaliumnitrat und Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen, gaben 0,1831 *g* AgCl = 11,35 % HCl.

Nach der Formel $Cl_6H_{17}N_3S.HCl$ (319,5) berechnet sich

HCl = 11,42 % S = 10,02 %.

Die Bestimmung des Chlors kann, wenn auch weniger genau, auf nassem Wege ausgeführt werden, und zwar wurde auf Grund zahlreicher hier ausgeführter Vorversuche folgendermaassen verfahren: Das höchst fein gepulverte Methylenblau wird im Porzellanmörser mit verdünnter chlorfreier Natronlauge zum dünnen Brei angerieben und dann sogleich höchst fein gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Gaben zugefügt, wobei sich die Mischung stark erhitzt und trocken wird. Völlige Zersetzung erkennt man daran, dass die mit dem Pistill verriebenen Stellen überall reine Chamäleon-Färbung ohne Spur von Blau oder Grün zeigen. Nach beendeter Zersetzung befeuchtet man die trocken gewordene Masse mit Natronlauge, löst in Wasser, setzt tropfenweise Weingeist zu bis das Permanganat eben zerstört ist, filtrirt heiss, wäscht mit heissem Wasser völlig aus, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und fällt mit Silbernitrat. 0,5607 *g* Methylenblau gaben so 0,2461 *g* AgCl = 11,16 % HCl.

Ich möchte dieses allgemein anwendbare Verfahren zum Nachweise von Chlorwasserstoff, insbesondere neben organischen Farbstoffen sowie überall da, wo die Chlorsilber-Reaction durch organische Substanzen verdeckt werden kann, auf Grund unserer hiesigen Erfahrungen dringend empfehlen. Dasselbe ist, wenn man die Schmelze vermeiden will, gradezu das einzig-mögliche Verfahren auf nassem Wege.

Zur besseren Erläuterung theile ich noch folgende, nach dem bekannten alten Verfahren bewirkte Bestimmungen mit:

50 *cc* der 0,1 procentigen Methylenblau-Lösung wurden mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitrat im Ueberschuss versetzt, geschüttelt, erhitzt und dann filtrirt, der Niederschlag gewaschen (wobei die blaue Färbung sich nicht ganz auswaschen liess) bis das Durchlaufende nicht mehr sauer reagirte und kaum gefärbt erschien, getrocknet, das Filter verbrannt und Asche sowie Niederschlag gewogen. 0,05 *g* Methylenblau ergaben 0,0049 *g* AgCl = 2,49 % HCl.

100 *cc* der 0,1 procentigen Methylenblaulösung wurden heiss mit Salpetersäure und Silbernitratlösung in starkem Ueberschuss versetzt. Nach längerem Stehen der Mischung in der Hitze wurde der Niederschlag abfiltrirt und das Chlorsilber wie vorher bestimmt. Erhalten wurden 0,0263 *g* AgCl = 6,69 % HCl.

100 *cc* der 0,1 procentigen Methylenblaulösung wurden siedend heiss mit einem starken Ueberschuss von Salpetersäure und Silbernitrat versetzt, nach längerem Stehen des Gemisches in der Hitze von dem ge-

bildeten Niederschlage abfiltrirt, letzterer nicht ausgewaschen, sondern sogleich in Ammoniak gelöst und wieder gefällt. Die Menge des so erhaltenen Chlorsilbers betrug 0,0360 *g* Ag Cl = 9,15 % H Cl.

In keinem Falle gelang es, die theoretische Menge Chlorsilber zur Wägung zu bringen.

Zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen muss man annehmen, dass das chlorwasserstoffsaure Methylenblau mit Chlorsilber, beziehungsweise Silbersalzen, lösliches blaues Doppelsalz bildet. Existirt doch ein schwer lösliches Doppelsalz desselben mit dem zerfliesslichen Chlorzink, warum sollte nicht ein lösliches Doppelsalz mit dem sonst unlöslichen Chlorsilber denkbar sein? Dieses Silber-Doppelsalz wird dann gefällt und theilweise zersetzt unter Abscheidung von Chlorsilber durch freie Salpetersäure. Je intensiver die Behandlung durch Hitze, Ueberschuss der Reagentien u. s. w., desto mehr Chlorsilber konnte im Niederschlage erhalten werden. Eine geringfügige Zersetzung des Silber-Doppelsalzes scheint ferner stattzufinden bei tagelangem Stehen der verdünnten wässrigen Lösung. Dass bei Verdeckung des Niederschlages ausserdem auch die intensive Färbung der Lösung ihre naturgemässe Rolle spielt, ist ja nicht zu bezweifeln. Aus Allem ergibt sich jedoch die Mahnung, bei Prüfung ähnlicher Körper, insbesondere also von Farbstoffen, durch geeignete Behandlung zuerst eine möglichst farblose Lösung herzustellen, ehe man mit Silbernitrat prüft.

Um nun dem Einwande zu begegnen, es sei meinem Methylenblau ein chlorsubstituirter Farbstoff beigemischt gewesen und das Gemisch habe zufällig den Chlorgehalt des Methylenblau-Hydrochlorides ergeben, haben wir Bestimmungen des Schwefelgehaltes ausgeführt Auch diese Bestimmungen stiessen auf Schwierigkeiten. So gaben 0,3352 *g* Methylenblau, mit Kalihydrat und Kaliumnitrat verschmolzen, beim ersten Versuch nur 0,1681 *g* $BaSO_4$ = 6,89 % Schwefel. Die Ursache wurde leicht erkannt, das Methylenblau ist bei raschem Erhitzen (ähnlich dem Salmiak) und selbst im Trockenschranke etwas flüchtig. Die Schwierigkeit kann man durch recht langsames Erhitzen mit niedrig schmelzendem (wasserhaltigen) Natronhydrat vermeiden.

0,4012 *g* des Methylenblaus wurden mit 8 *g* Natronhydrat[1]) und einer

---

[1]) Dieselben liessen — es war eine von E. Merck „pro analysi" bezogene Waare — 0,02976 *g* $BaSO_4$ gewinnen, was bei Versuchen mit je 10 *g* des Natrons extra bestimmt wurde. Die entsprechenden Berichtigungen sind bei den mitgetheilten Bestimmungen überall in Abzug gebracht.

entsprechenden Menge Salpeter über der Weingeistlampe anfangs bei sehr gelinder Temperatur, welche nur sehr allmählich gesteigert wurde, geschmolzen. Im Ganzen dauerte diese Operation 8 Stunden, bis die Schmelze völlig weiss geworden war. Dabei war die Vorsicht gebraucht, den Deckel des Silbertiegels mit Natronhydrat an den Tiegel zu kitten, so dass dem Entweichen unzersetzter Methylenblaudämpfe möglichst vorgebeugt war. Nach vollendeter Zersetzung wurden aus dem Methylenblau 0,29044 *g* (abzüglich der berechneten Berichtigung) $BaSO_4$ = 9,94 % Schwefel gewonnen. Die Formel ergibt 10,02 % Schwefel. Das Methylenblau kennzeichnete sich also auch durch seinen der Formel entsprechenden Gehalt an Schwefel.

Da das Schmelzverfahren bei langwieriger Ausführung viel Mühe verursacht, so wurde die Schwefelbestimmung nach dem für die Chlorbestimmung ausgearbeiteten nassen Verfahren versucht, ohne dass es jedoch gelang, den Gesammtgehalt an Schwefel in Schwefelsäure überzuführen. Bessere Ergebnisse liess folgende Abänderung des bezeichneten Verfahrens gewinnen.

Das feinst gepulverte Methylenblau wird in sehr verdünnter (schwefelsäurefreier) Natronlauge gelöst, die Lösung sogleich mit kleinen Portionen feinst gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt, und zwar mit der Vorsicht, dass bemerkbare Erwärmung n i c h t stattfindet. [1]) Das Permanganat muss schliesslich in erheblichem Ueberschuss vorhanden sein, so dass sich eine gesättigte Lösung desselben bilden kann. Die Mischung wird nun unter öfterem Umschütteln mehrere Tage lang — am besten 8 Tage lang — bei warmer Zimmertemperatur stehen gelassen. Hiernach wird das Gemisch mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss versetzt, bis zur Vertreibung des Chlors erhitzt, wenn nöthig filtrirt und das stark verdünnte Filtrat mit Chlorbaryum gefällt. 0,1113 *g* Substanz liessen so 0,0794 *g* $BaSO_4$ = 9,79 % Schwefel gewinnen.

Bei diesem Versuche stand die Permanganat-Mischung nur kurze Zeit; bei den folgenden Versuchen dagegen unter denselben anderweiten Bedingungen volle 8 Tage:

0,1165 *g* Substanz gaben 0,0843 *g* $BaSO_4$ = 9,93 % Schwefel,
0,5607 *g* « « 0,3964 *g* $BaSO_4$ = 9,95 % «

[1]) Es ist auffallend, dass alle Versuche, welche unter Erwärmung beziehungsweise Erhitzung der Masse rasch zu Ende geführt wurden, zu wenig Schwefelsäure ergaben. Man muss daher l a n g s a m o h n e E r h i t z e n oxydiren.

Auf Grund dieser sehr zufriedenstellenden Ergebnisse habe ich geglaubt, in dem beschriebenen Oxydationsverfahren ein Verfahren von allgemeiner Anwendbarkeit zur elementar-analytischen Bestimmung des Schwefels gefunden zu haben, und wurde daher die Ausführung desselben mit anderen Körpern, zunächst Sulfanilsäure, versucht.

Zu diesem Zwecke wurde die durch Trocknen bei 150° C. wasserfrei erhaltene Sulfanilsäure [1]) in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit einem erheblichen Ueberschuss feinst gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt, die Mischung längere Zeit erwärmt, alsdann allmählich Salzsäure in kleinen Antheilen hinzugefügt, bis ein Ueberschuss derselben vorhanden war, schliesslich bis zur Vertreibung des Chlors erwärmt, filtrirt und das Filtrat mit Chlorbaryum gefällt.

Die Zersetzung darf durchaus nicht zu schnell vor sich gehen, insbesondere muss beim Zusatz der Salzsäure langsam verfahren werden, sonst erfolgt die Oxydation unvollkommen, es bildet sich leicht nachweisbare Para-Azobenzoldisulfonsäure, welche die Lösung gelb färbt. Die Reactionsflüssigkeit muss nach beendeter Oxydation vollkommen farblos sein, sonst ist der Versuch misslungen. Durch Behandlung mit Permanganat allein — ohne Vollendung der Oxydation mittelst Salzsäure — konnte völlige Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure bei den mannigfachsten Abänderungen des Verfahrens nicht bewirkt werden, es entstand dann stets eine intensiv gelbe Lösung, welche nur Spuren Schwefelsäure gebildet enthielt.

In meinem Materiale wurde nun zunächst der Schwefel nach dem Verfahren von Liebig durch Schmelzen mit Natronhydrat [2]) und Kaliumnitrat, sodann nach dem Permanganat-Verfahren ermittelt. Die Zahlen sind folgende:

A. Nach Liebig.

0,1630 *g*	Substanz ergaben	0,2164 *g* $BaSO_4$	= 18,23 %	Schwefel
0,1731 *g*	« «	0,2345 *g* $BaSO_4$	= 18,60 %	«
0,1515 *g*	« «	0,2037 *g* $BaSO_4$	= 18,46 %	«
0,1359 *g*	« «	0,18704 *g* $BaSO_4$	= 18,89 %	«

---

[1]) Es diente ein noch von meinen Versuchen über halogensubstituirte Benzolsulfonsäuren herstammendes selbst dargestelltes chemisch reines Material.

[2]) Hierbei wurde, wie oben, Berichtigung für den Schwefelgehalt des Natronhydrates in Abzug gebracht.

B. Permanganat-Verfahren.

0,1133 *g* ergaben (bei rascher Oxydation) 0,1495 *g* $BaSO_4$
= 18,12 % Schwefel,

0,1005 *g* ergaben (bei gehöriger Ausführung) 0,1344 *g* $BaSO_4$
= 18,36 % Schwefel,

0,1147 *g* ergaben (bei gehöriger Ausführung) 0,1543 *g* $BaSO_4$
= 18,47 % Schwefel.

Im Mittel sind nach Liebig 18,54 %, bei den beiden richtig ausgeführten Permanganat-Bestimmungen 18,42 % Schwefel gefunden: die Formel verlangt 18,49 %. Die Werthe nach Liebig waren also um eine Spur zu hoch, diejenigen des Permanganatverfahrens um eine Spur zu niedrig. Das Permanganat-Verfahren ist daher bei Sulfanilsäure anwendbar.

Leider wurde im käuflichen Saccharin (Benzoesäure-Sulfinid) ein Körper gefunden, welcher in alkalischer Lösung mit Permanganat keine Schwefelsäure entstehen liess, bei Vollendung der Oxydation durch Salzsäure, beziehungsweise Chlor, jedoch trotz aller Vorsicht nur 3,5 % Schwefel in Form von Sulfat gewinnen liess, während nach Liebig 19,11 % Schwefel gefunden wurden.

Mein Oxydationsverfahren ist daher nicht von allgemeiner Anwendbarkeit, dürfte aber dennoch in vielen Fällen ausreichen und die besten Dienste leisten, da es das missliche Schmelzen im Silbertiegel vermeidet und für flüchtige Körper in vielen Fällen noch anwendbar ist, wo die Schmelzmethode versagt und man daher zur Verbrennung mit Aetzkalk u. s. w. greifen müsste.

Ich möchte die Mittheilung über Methylenblau nicht enden, ohne zu erwähnen, dass in neuester Zeit ein Methylenblau medicinale durch meine Hand gegangen ist, welches sich sehr schwierig veraschen liess. Die mit Schwefelsäure abgerauchte Asche betrug 35,87 % und bestand hauptsächlich aus Calciumsalzen. Der durch Schmelzen mit Natronhydrat und Salpeter ermittelte Chlorgehalt betrug im Mittel zweier Versuche 1,73 %. Dieser Befund mahnt zur Vorsicht gegenüber den käuflichen Präparaten.

Schliesslich spreche ich Herrn Dr. G. Brandt für seine thätige Mitarbeiterschaft bei dieser Arbeit auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Kaukasischer Thee aus Kutais.

Von

Mag. A. Stackmann.

Unter dem Namen kaukasischer oder Kutais-Heidelbeerthee kommt gegenwärtig ein und dasselbe Product in den Handel, welches sich nur durch seine Verpackung und seinen Preis unterscheidet. So verkauft eine Firma in Odessa unter dem Namen »Ausgesuchtes kaukasisches Heidelbeerblatt« einen Thee zum Preise von 1 Rbl. 28 Kop. pro Pfund = 410 *g*, während in Kutais ein Handlungshaus »Kaukasische Heidelbeerblätter« zu 80 Kop. feilbietet, ein anderes endlich »Billigen kutaiser Heidelbeerthee« zu 40 Kop. das Pfund verkauft. Letztgenannten Thee habe ich einer Untersuchung unterzogen und theile im Folgenden die Resultate derselben mit.

Der billige Kutaiser Heidelbeerthee kommt in 10 *cm* hohen und 6 *cm* breiten, ein Viertel Pfund fassenden, weissen Pappschachteln in den Handel und hat das Aussehen von gewöhnlichem schwarzen chinesischen Thee, nur erinnert der Geruch an getrocknete Weidenblätter. Der Hauptsache nach besteht der Thee aus getrockneten und gerollten Blättern von Vaccinium Ascos-Staphylos in seinen verschiedenen Entwicklungsstadien. Ein aus diesen Blättern bereiteter Theeaufguss hat einen widerlichen Geschmack und Geruch, welcher an eine Tabakabkochung erinnert.

Die Bestimmung von Feuchtigkeit wurde ausgeführt durch Trocknen der zerkleinerten Blätter bei 100° C. bis zum constanten Gewicht.

Die Stickstoffsubstanzen wurden nach Kjeldahl-Bosodin bestimmt. Die Cellulose wurde nach der Methode von Henneberg-Stohmann gefunden.

Der Fettgehalt wurde ermittelt durch mehrstündiges Extrahiren mit Aether im Soxhlet'schen Apparat.

Die Bestimmung des Gerbstoffes geschah nach Löwenthal. Es wurde der feingepulverte Thee dreimal mit je 200 *cc* kochenden Wassers 5 Minuten lang stehen gelassen und jedesmal decantirt. Darauf wurde der Thee noch zweimal mit je 200 *cc* Wasser gekocht, sämmtliche Flüssigkeiten vereinigt, das Ganze filtrirt und auf 1 Liter gebracht. Von dieser Flüssigkeit wurden je 10 *cc* zum Versuch angewandt Die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Chamäleonlösung wurde auf Oxalsäure umgerechnet. 63,0 Oxalsäure = 31,3 Tannin. Auf die Gegenwart von

Theïn wurde untersucht nach der Methode von Mulder, wobei an Stelle von Aether Chloroform zur Extraction angewandt wurde.

Die Untersuchung auf ätherisches Oel musste unterbleiben, da das zur Verfügung stehende Quantum Thee ein zu geringes war.

Zur Bestimmung der in Wasser löslichen Substanzen wurden 10 *g* Thee dreimal mit je 500 *cc* Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht, die erhaltenen Abkochungen vereinigt, filtrirt, eingedampft, 6 Stunden lang bei 100° C. getrocknet und gewogen. Erhalten wurden:

Feuchtigkeit	8,825 %
Stickstoffsubstanz	20,712 «
Fett	3,558 «
Gerbstoff	32,519 «
Sonstige stickstofffreie Stoffe	22,010 «
Holzfaser	6,402 «
Theïn	0 «
Asche	4,995 «
In Wasser lösliche Substanzen	36,802 %
Asche aus den in Wasser löslichen Substanzen	2,956 «
Stickstoffsubstanz aus den in Wasser löslichen Substanzen	0,537 «

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass der Heidelbeerthee sowohl durch seinen Geruch im trocknen Zustande, als durch Geruch und Geschmack seines Wasseraufgusses sich scharf vom chinesischen Thee unterscheidet. Als weitere Unterscheidungsmerkmale können dienen das gänzliche Fehlen von Theïn und der hohe Gerbstoffgehalt. Letzterer stellt den Heidelbeerthee chemisch sehr nahe den Bärentraubenblättern, welche bekanntlich leicht mit den Blättern einiger Vacciniumarten verwechselt werden können.

Trotz aller angeführten unangenehmen Eigenschaften wird zur Zeit für dieses Thee-Surrogat im Kaukasus Propaganda gemacht und namentlich kann der gemeine Mann leicht versucht werden, dieses Surrogat für ächten chinesischen Thee anzusehen, da dasselbe von den beiden erstgenannten Firmen in einer dem chinesischen Thee ähnlichen Verpackung in den Handel gebracht wird.

Tiflis, den 14. August 1894.

Zur Prüfung des Rosenöls auf Geraniumöl.

Von

Robert Jedermann.

Mit Bezug auf die in dieser Zeitschrift **31**, 228 veröffentlichte Notiz über den Nachweis von Geraniumöl im Rosenöle nach den Angaben von C. Panajotow kann ich, nach den inzwischen von mir im Verlaufe von zwei Jahren angestellten zahlreichen Untersuchungen, die Richtigkeit der in dieser Zeitschrift **31**, 358 gegebenen Widerlegung der Herren Schimmel & Co. in Leipzig vollinhaltlich bestätigen. Als Chemiker im Hause Ihmsen & Comp. in Konstantinopel, welches mit seiner Niederlassung in Kasanlyk in Ostrumelien seit mehr als fünfzig Jahren seinen Platz als das bedeutendste Exporthaus für türkisches Rosenöl behauptet, habe ich die ausgiebigste, wohl keinem anderen Chemiker in gleicher Auswahl bezüglich des verfügbaren Materials zu Gebote stehende Gelegenheit, Proben aller überhaupt zum Versandt kommenden Rosenöle zu untersuchen, sowie die Sicherheit, das zur richtigen Beurtheilung der chemischen und physikalischen Eigenschaften allein in Betracht kommende, wirklich reine und unverfälschte Material jederzeit zur Verfügung zu haben.

Nach Zusammenstellung der Ergebnisse dieser, mit den Erzeugnissen der Rosenölernte zweier Jahrgänge angestellten Untersuchungen lässt sich heute mit Bestimmtheit feststellen, dass die beiden von C. Panajotow angegebenen Methoden, das Vorhandensein von Geraniumöl im Rosenöle nachzuweisen, von denen notabene diejenige der Untersuchung mit Schwefelsäure bereits viel früher von H. Hager bekannt gegeben worden ist, völlig unbrauchbar sind, da selbst solche Rosenöle, bei denen jeder leiseste Zweifel bezüglich ihrer Aechtheit und Unverfälschtheit durch gewissenhafte und zuverlässige Controle während der Destillation von vornherein ausgeschlossen ist, sowohl mit dem Schiff'schen Reagens als auch nach dem Hager'schen Verfahren Reactionen ergeben, welche ohne das Vorhandensein vollständiger Garantien der Aechtheit auf eine Verfälschung der betreffenden Objecte schliessen lassen würden. Hierbei habe ich die Beobachtung gemacht, dass besonders solche Rosenöle, zu deren Erzeugung ausser den im Allgemeinen verwendeten rothen Blüthen der Rosa damascena auch die Blüthen der hier und da mit angebauten weissen Rose mit verwendet werden, bei der Untersuchung nach Hager's Methode ganz besonders starke Trübungen ergeben, welche

bei Unkenntniss dieses Umstandes zu völlig ungerechtfertigten Schlussfolgerungen veranlassen. Thatsächlich ergab denn auch die Prüfung von Rosenöl, welches aus dieser Veranlassung ausschliesslich aus weissen Rosen destillirt worden war, dass es in besonders hohem Grade die Eigenschaft besitzt, mit Schwefelsäure eine trübe alkoholische Lösung zu geben. In Bezug auf Reactionen mit Schiff'schem Reagens habe ich während dieser zweijährigen Beobachtungen unter Hunderten von damit geprüften Rosenölen bisher ein einziges gefunden, welches nach mehr als 24-stündigem Stehen noch keine Farbenreaction zeigte, während sich alle anderen, selbst die zuverlässig reinsten Proben schon nach wenigen Stunden damit schön tiefblau färbten. Eine vorherige Rothfärbung des ächten Oeles und erst allmählicher Uebergang in Blau ist von mir in keinem einzigen Falle beobachtet worden.

Mehrfach wurde empfohlen, die Unterschiede im specifischen Gewichte zwischen Geraniumöl und Rosenöl zur Nachweisung von Verfälschungen zu benutzen. Diesem Verfahren steht indessen der Umstand hindernd im Wege, dass die Rosenöle verschiedener Abstammung des weit ausgedehnten ostrumelischen Productionsbezirks, je nach Lage und Bodenbeschaffenheit der Gärten und den Witterungsverhältnissen während der Destillationsperiode, eben so sehr wie in Bezug auf Feinheit und Ergiebigkeit des Geruches, so auch hinsichtlich des specifischen Gewichtes unter einander verschieden sind, so dass sich durch die Bestimmung desselben noch keineswegs ein sicheres Urtheil über den Werth der Rosenöle fällen lässt. Insbesondere ist noch der mehr oder minder grosse Stearoptengehalt zu berücksichtigen, der sich durch einige bei der Destillation in Betracht kommende Umstände durchaus ungleichartig erweist. Ist beispielsweise die Witterung während der Zeit des Einsammelns der Blüthen vorzugsweise kühl und regnerisch, und haben die Producenten beim Destilliren genügend kaltes Kühlwasser in reichlicher Menge zur Hand, so werden zumeist stark frierende, also stearoptenreiche Oele erzeugt. Gleichwohl gelingt es in manchen Ortschaften trotz des Vorhandenseins dieser sonst für günstig geltenden Bedingungen nicht, stark frierende, sondern nur stearoptenarme Oele hervorzubringen. Die Erklärung dafür wird in der Bodenbeschaffenheit der betreffenden Rosengärten gesucht. Reines, von mir aus völlig reinem Rosenöl dargestelltes Stearopten, welches bekanntlich geruchlos und somit ein werthloser Bestandtheil des Rosenöles ist, hat ein specifisches Gewicht von 0,813, das stearoptenfreie Oel oder Elaeopten ein solches von 0,8730—0,8735. Der Stearoptengehalt der am Balkan erzeugten Rosenöle schwankt zwischen

7 und 30 % und durch diesen Umstand allein schon würde die grosse Verschiedenheit der specifischen Gewichte unter den zahlreichen Rosenölen des weit ausgebreiteten ölerzeugenden Districtes von Ostrumelien erklärlich. Stellt man nun diesen die ebenfalls schwankenden specifischen Gewichte des Geraniumöles gegenüber, welche sich nach den von mir untersuchten Proben zwischen 0,882 und 0,895 bewegen, so ergibt sich, dass es nicht nur geradezu unmöglich ist, kleinere Beimengungen von Geraniumöl zum Rosenöl aus der Bestimmung des specifischen Gewichts erkennen zu wollen, dass im Gegentheil sogar ein thatsächlich werthvolles und reines Rosenöl gerade durch den Umstand in den Verdacht kommen kann, mit Geraniumöl verfälscht zu sein, weil es weniger stearoptenhaltig, also von höherem specifischen Gewichte ist. Grobe Verfälschungen mit Geraniumöl werden aber von jedem Kenner leicht am Geruche erkannt und es wird deshalb insbesondere von den grossen Parfümerie- und Seifenfabrikanten der alten wie der neuen Welt, den Hauptconsumenten des bulgarisch-türkischen Rosenöls, heutzutage auch kein Werth mehr auf die Gefrierkraft und das specifische Gewicht desselben gelegt, sie erachten es vielmehr in ihrem, vom wissenschaftlichen Standpunkte aus völlig gerechtfertigten Interesse, in erster Linie die Feinheit und Ausgiebigkeit des Geruchs zu berücksichtigen, da sie ja thatsächlich bei höherer Gefrierkraft und leichterem specifischen Gewichte bei aller sonstigen einwandfreien Beschaffenheit des Materials verhältnissmässig mehr werthloses Stearopten und weniger vom Elaeopten, dem eigentlichen Geruchsträger, für ihr Geld kaufen.

Ein weiteres Kriterium, auf welches in jüngster Zeit wiederholt als maassgebend für die Beurtheilung der Reinheit des Rosenöls hingewiesen worden ist, soll das verschiedenartige Verhalten abgeben, welches angeblich die beiden Oele gegenüber dem polarisirten Lichtstrahle zeigen. Nach den von mir auch in dieser Richtung gemachten Beobachtungen sind indessen das Rosenöl-Elaeopten oder Rhodinol und der wesentliche Bestandtheil des Geraniumöls, das Geraniol, isomere Körper, deren Verhalten gegenüber dem polarisirten Lichtstrahle vollständig übereinstimmend ist. Sonach existirt bis heutigen Tages noch kein irgendwie beschaffenes Unterscheidungsmerkmal, welches gestattet, die Gegenwart von Geraniumöl im Rosenöle mit Sicherheit nachzuweisen und die Consumenten sind noch darauf angewiesen, sich auf ihre Kennerschaft zu verlassen und auf die Vertrauenswürdigkeit ihrer Bezugsquellen die erforderliche Rücksicht zu nehmen.

Konstantinopel, den 8. September 1894.

Ersatz-Vorrichtung für Scheidetrichter.

Von

Dr. D. Holde.

An der Hand der Fig. 2 sei eine mir bisher in der Litteratur und im Laboratorium noch nicht begegnete Art Scheidetrichter beschrieben, welche sich jeder Chemiker aus den im chemischen Laboratorium stets vorhandenen Geräthschaften in kurzer Zeit zusammensetzen kann.

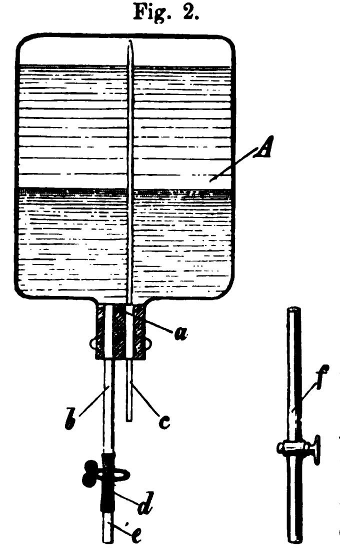


Fig. 2.

Durch den Korken eines beliebigen Gefässes A (Flasche, Kochkolben etc.), in welchem sich die zu trennenden Flüssigkeiten befinden, führt man das mit der Mündung des Korkes abschneidende Ablassrohr b und das bis zum Boden des Gefässes reichende Luftzuführungsrohr c. Das Rohr b ist zur bequemen Abfüllung der zu trennenden Flüssigkeiten mit dem Quetschhahn d und dem Rohr e verbunden; bei Substanzen, welche Kautschuk angreifen, ist statt des Rohres b mit Quetschhahnvorrichtung ein Glashahnrohr (f) einzufügen. Das Rohr c ist oben, das heisst in der Nähe des Gefässbodens, eng ausgezogen. Wenn nöthig wird der Stopfen durch Bindfaden sicher am Hals der Flasche befestigt. Das so vorbereitete Gefäss wird nun zwecks Durchmischung der Flüssigkeiten bei verschlossenem Quetschhahn d geschüttelt (hat man einen Kochkolben als Schüttelgefäss benutzt, so kann man natürlich die Flüssigkeiten auch kochen) und dann umgekehrt, behufs allmählicher Trennung der beiden Flüssigkeiten, auf einem zweckentsprechenden Gestell (Dreifuss) der Ruhe überlassen. Nach erfolgter Trennung der Flüssigkeiten kann man die untere Flüssigkeitsschicht ablassen.

Die Vorzüge der beschriebenen Vorrichtung sind: 1) der billige, kaum noch ins Gewicht fallende Anschaffungspreis; 2) die Möglichkeit,

Scheidevorrichtungen in beliebiger Grösse herzustellen, ohne dass erst, wie beim gewöhnlichen Scheidetrichter, einmalige oder wiederholte Ueberführung der zu trennenden Flüssigkeiten in ein zweites Gefäss zu ihrer Trennung erforderlich wird; 3) die Möglichkeit, die zu trennenden Flüssigkeiten beliebig stark zu erwärmen, beziehungsweise zu kochen, ohne dass man, wie beim gewöhnlichen Scheidetrichter, ein Zerspringen des Gefässes zu befürchten hat; 4) das Abspringen des Stopfens beim Schütteln in Folge Drucks der Dämpfe der Flüssigkeiten ist vermieden, da die Luft durch c austreten kann.

Tabelle zur Harnstoffbestimmung nach Riegler.

Berechnet von

Dr. L. Vanino.

In dieser Zeitschrift **33**, 49 veröffentlicht Professor Dr. Riegler eine leicht ausführbare Methode zur Bestimmung des Harnstoffes, welche auf der Zerlegung desselben durch Millon's Reagens beruht. Zur Berechnung bedient sich derselbe der Baumann'schen Stickstofftabelle. Um nun den rechnerischen Theil der Analyse möglichst zu vereinfachen, habe ich eine Tabelle zusammengestellt, mittelst welcher man durch eine einzige Multiplication zur Menge Harnstoff gelangt, welche dem entwickelten Gasgemenge von Kohlensäure und Stickstoff entspricht.

Zum Beispiel: Hat man bei 25° C. und 750 *mm* Druck 18,2 *cc* Gasvolumen erhalten, so gelangt man durch die in der Tabelle gefundene Zahl 1,2089 multiplicirt mit 18,2 zu dem von Riegler gefundene Resultate 0,0220 *g*.[1])

Ich lasse die Tabelle Seite 56 und 57 folgen und verweise im Uebrigen auf die Ausführungen des Herrn Professor Dr. Riegler.

---

[1]) Es wird somit wie ersichtlich durch diese Tabelle sowohl eine Division als auch eine weitere Multiplication erspart.

Tabelle zur Harns

Gewicht eines Cubikcentimeters Gasgemenge (CO_2

Barometerstand *mm*	10° C. *mg*	11° C. *mg*	12° C. *mg*	13° C. *mg*	14° C. *mg*	15° C. *mg*	16° C. *mg*
700	1,2100	1,2045	1,1990	1,1935	1,1880	1,1825	1,1770
702	1,2133	1,2078	1,2023	1,1968	1,1924	1,1869	1,1814
704	1,2166	1,2111	1,2067	1,2012	1,1957	1,1902	1,1847
706	1,2210	1,2155	1,2100	1,2045	1,1990	1,1935	1,1880
708	1,2243	1,2188	1,2133	1,2078	1,2023	1,1968	1,1913
710	1,2276	1,2221	1,2166	1,2111	1,2056	1,2001	1,1946
712	1,2310	1,2254	1,2199	1,2144	1,2089	1,2034	1,1979
714	1,2342	1,2287	1,2232	1,2177	1,2122	1,2067	1,2012
716	1,2375	1,2331	1,2276	1,2210	1,2166	1,2111	1,2045
718	1,2419	1,2364	1,2309	1,2254	1,2199	1,2144	1,2089
720	1,2452	1,2397	1,2342	1,2287	1,2232	1,2177	1,2122
722	1,2485	1,2430	1,2375	1,2320	1,2265	1,2210	1,2155
724	1,2518	1,2463	1,2408	1,2353	1,2298	1,2243	1,2188
726	1,2551	1,2496	1,2441	1,2386	1,2331	1,2276	1,2221
728	1,2595	1,2540	1,2485	1,2419	1,2364	1,2309	1,2254
730	1,2628	1,2573	1,2518	1,2463	1,2408	1,2342	1,2287
732	1,2661	1,2606	1,2551	1,2496	1,2441	1,2375	1,2320
734	1,2694	1,2639	1,2584	1,2529	1,2474	1,2419	1,2353
736	1,2727	1,2672	1,2617	1,2562	1,2507	1,2452	1,2397
738	1,2771	1,2705	1,2650	1,2595	1,2540	1,2485	1,2430
740	1,2804	1,2749	1,2694	1,2628	1,2573	1,2518	1,2463
742	1,2837	1,2782	1,2727	1,2672	1,2606	1,2551	1,2496
744	1,2870	1,2815	1,2760	1,2705	1,2639	1,2584	1,2529
746	1,2903	1,2848	1,2793	1,2738	1,2683	1,2617	1,2562
748	1,2936	1,2881	1,2826	1,2771	1,2716	1,2661	1,2595
750	1,2980	1,2925	1,2859	1,2804	1,2749	1,2694	1,2628
752	1,3013	1,2958	1,2903	1,2837	1,2782	1,2727	1,2672
754	1,3046	1,2991	1,2936	1,2870	1,2815	1,2760	1,2705
756	1,3079	1,3024	1,2969	1,2914	1,2848	1,2793	1,2738
758	1,3112	1,3057	1,3001	1,2947	1,2881	1,2826	1,2771
760	1,3156	1,3090	1,3035	1,2980	1,2925	1,2859	1,2804
762	1,3189	1,3134	1,3068	1,3013	1,2958	1,2892	1,2837
764	1,3222	1,3167	1,3101	1,3046	1,2991	1,2936	1,2870
766	1,3255	1,3200	1,3145	1,3079	1,3024	1,2969	1,2903
768	1,3288	1,3233	1,3178	1,3123	1,3057	1,3002	1,2936
770	1,3332	1,3266	1,3211	1,3156	1,3090	1,3035	1,2980

timmung (nach Riegler).

illigrammen, auf Harnstoff berechnet.

C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	Barometerstand
	mg	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mm*
60	1,1605	1.1550	1.1484	1,1429	1,1374	1,1319	1.1253	700
93	1,1638	1.1583	1,1517	1,1462	1,1407	1,1352	1,1286	702
26	1,1671	1,1616	1,1561	1,1495	1.1440	1,1385	1,1319	704
70	1,1704	1,1649	1,1594	1,1539	1,1473	1,1418	1,1352	706
03	1,1737	1,1682	1.1627	1,1572	1,1506	1,1451	1,1385	708
36	1,1770	1,1715	1,1660	1,1605	1.1539	1,1484	1,1418	710
69	1,1814	1,1748	1.1693	1,1638	1,1572	1,1517	1,1451	712
02	1.1847	1.1792	1,1726	1,1671	1,1605	1,1550	1,1584	714
35	1,1880	1,1825	1,1759	1,1704	1,1638	1,1583	1,1517	716
68	1,1913	1,1858	1,1792	1.1737	1,1671	1,1616	1,1550	718
01	1,1946	1,1891	1,1825	1,1770	1,1704	1,1649	1,1583	720
34	1,1979	1,1924	1,1858	1,1803	1,1737	1,1682	1,1616	722
67	1,2012	1,1957	1,1891	1,1836	1,1770	1,1715	1,1649	724
01	1,2045	1,1990	1.1935	1,1869	1,1803	1.1748	1,1682	726
44	1,2078	1,2023	1,1968	1,1902	1,1836	1,1781	1,1715	728
77	1,2111	1,2056	1,2001	1,1935	1,1880	1,1814	1,1748	730
10	1,2144	1,2089	1,2034	1,1968	1,1913	1.1847	1,1781	732
43	1,2188	1,2122	1,2067	1,2001	1,1946	1,1880	1,1814	734
76	1,2221	1,2155	1,2100	1,2034	1.1979	1,1913	1,1847	736
09	1.2254	1,2188	1.2133	1,2067	1.2012	1,1946	1,1880	738
42	1,2287	1,2221	1,2166	1.2100	1,2045	1,1979	1,1913	740
75	1.2320	1,2265	1,2199	1,2133	1,2078	1,2012	1.1957	742
08	1.2353	1,2298	1.2232	1,2177	1,2111	1,2045	1,1990	744
52	1.2386	1,2321	1,2265	1,2210	1,2144	1,2078	1,2023	746
85	1,2419	1,2364	1,2298	1,2243	1,2177	1,2111	1,2056	748
18	1.2452	1.2397	1.2331	1,2276	1,2210	1.2144	1,2089	750
51	1,2485	1,2430	1,2364	1.2309	1,2243	1,2177	1.2122	752
84	1,2518	1,2463	1,2397	1,2342	1,2276	1,2210	1,2155	754
17	1,2551	1,2496	1,2430	1.2375	1,2309	1,2243	1,2188	756
50	1,2595	1,2529	1,2463	1,2408	1,2342	1.2287	1,2221	758
83	1,2628	1,2562	1,2496	1,2441	1,2375	1,2320	1,2254	760
16	1.2661	1,2595	1.2529	1,2474	1,2408	1,2353	1,2287	762
49	1,2694	1,2628	1,2562	1,2507	1,2441	1,2386	1.2320	764
82	1,2727	1,2661	1,2595	1,2540	1,2474	1.2419	1,2353	766
15	1.2760	1.2694	1.2628	1,2573	1.2507	1,2452	1,2386	768
59	1,2793	1,2738	1,2672	1,2606	1.2540	1.2485	1,2419	770

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **W. Schranz**.

Ueber die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und Drehungsvermögen chemischer Verbindungen und über eine neue Bestimmungsmethode der specifischen Drehung optisch activer Stoffe veröffentlicht J. Kanonnikoff[1]) einen längeren Artikel; da derselbe jedoch einen kürzeren Auszug nicht gut gestattet, so müssen wir uns darauf beschränken, diese Arbeit hier zu erwähnen.

Ueber das specifische Drehungsvermögen gelöster optisch activer Körper liegt von A. Aignan[2]) eine sehr interessante Arbeit vor, in der neben eigenen Versuchen auch diejenigen von Landolt, Biot und Gernez einer eingehenden Besprechung unterworfen sind. Wir können hier nur auf das Original verweisen.

Die Anwendung der Leuchtgassauerstoffflamme zu spectralanalytischen Mineraluntersuchungen hat Otto Vogel[3]) empfohlen. Die ersten spectroskopischen Versuche mit dem Knallgasgebläse und der Leuchtgassauerstoffflamme machte A. Mitscherlich und benutzte sie zur Auffindung einiger Metalle. Lecoq de Boisbaudran verwandte beide Flammen nicht und H. W. Vogel beobachtete nur wenige Spectren. Der Verfasser hat nun gefunden, dass gerade die Leuchtgassauerstoffflamme sich mit Vortheil zur Spectralanalyse verwenden lässt, und zwar ohne die Mineralien vorher aufzuschliessen oder mit Salzsäure zu befeuchten. Die Spectren sind bedeutend schöner und glänzender als die mit der Bunsen-Flamme erzielten und sind deshalb auch leichter zu erkennen. Wesentlich ist bei Verwendung der Leuchtgassauerstoffflamme, dass — hervorgerufen durch die erhöhte Temperatur — die im blauen Theil des Spectrums liegenden Linien an Intensität zunehmen, während die im vorderen Theil liegenden abnehmen.

Besonders scharf markirt sich der Charakter der Knallgas- und Leuchtgassauerstoffflamme bei den Spectren von Kalium, Natrium und Lithium als in der Mitte zwischen der Bunsen-Flamme und dem elektrischen Funken stehend.

---

1) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **49**, 137.
2) Annales de Chimie et de Physique (7. série), T. I, p. 433.
3) Zeitschrift f. anorg. Chemie **5**, 42.

Um den Gebrauch von Platindrähten zu vermeiden, benutzt O. Vogel Kohlenstäbchen aus Retortenkohle.

Der Verfasser gibt einen systematischen Gang der spectroskopischen Mineraluntersuchung an, bei dem neben der Leuchtgassauerstoffflamme auch der gewöhnliche Bunsen-Brenner, sowie der Inductionsfunke zur Anwendung kommt, und in gewissen Fällen die Absorptionsspectralanalyse herangezogen ist. Wir können hinsichtlich der Einzelheiten dieses Ganges nur auf das Original verweisen.

Eine Notiz über mikrochemische Gesteinsanalyse ist von C. A. Mc.Mahon[1]) veröffentlicht worden. Da diese Arbeit einen Auszug nicht wohl gestattet, so beschränken wir uns darauf, dieselbe hier zu erwähnen.

Die Anwendung der Elektricität zur Beobachtung gewisser chemisch-metallurgischer Reactionen hat Jules Garnier[2]) geprüft. Er beschreibt einen Versuch, der zeigt, in welcher Weise sich der Gang einer Reaction selbst von einem weit entfernten Punkt aus beobachten lässt. In eine Thonröhre füllte er eine innige Mischung von Nickeloxyd und Holzkohle und verschloss beide Oeffnungen mittelst zweier Eisenstäbe, die so weit eingeschoben wurden, dass die Metall-Kohlemischung fest zusammengepresst wurde. Die Vorrichtung wurde dann in ein Coksfeuer gebracht, während die Eisenstäbe in einen elektrischen Strom eingeschaltet wurden. Das eingeschaltete Ampèremeter zeigte anfangs keinen Strom an, während der Zeiger des Voltmeters auf 50 stand. Allmählich stellte sich das Verhältniss aber anders, so dass schliesslich 50 Ampère und kein Widerstand mehr vorhanden war. Auf diesem Stand blieben die Zeiger einen Augenblick und gingen dann in ihre ursprüngliche Stellung zurück.

In analoger Weise lassen sich zweifellos eine Reihe von Processen controliren, was namentlich im Fabrik- und Hüttenbetrieb von grosser Wichtigkeit sein kann.

Siedepunktsbestimmungen von Kochsalzlösungen verschiedener Concentration hat H. Droop Richmond[3]) ausgeführt.

Gelegentlich der Herstellung einer Kochsalzlösung, deren Siedepunkt etwas höher als derjenige des Wassers liegen sollte, fand der Verfasser, dass die Lösung einen höheren Siedepunkt zeigte, als Legrand für die angewandte Kochsalzmenge angibt. Diese Beobachtung leitete

---

1) Chem. News **68**, 44, 54.
2) Comptes rendus **118**, 588.
3) The Analyst **18**, 142.

den Verfasser zur Ausführung einer Anzahl von Siedepunktsbestimmungen, deren Ergebniss in der hier folgenden Tabelle mitgetheilt sein möge.

No.	Siedepunkt	NaCl %	NaCl Mol. %	Berechneter Siedepunkt
1	102,2°	7,6	2,47	102,15°
2	103,0°	11,0	3,63	103,16°
3	104,2°	14,9	5,11	104,44°
4	104,8°	16,1	5,58	104,85°
5	106,1°	18,8	6,66	105,79°
6	107,1°	22,3	8,12	107,06°
7	107,7°	24,0	8,87	107,71°
8	108,7°	26,0	9,76	108,49°
9	109,5°	28,7	11,04	109,61°

Die gefundenen Zahlen sind im Durchschnitt etwa 1° C. höher als die von Legrand angegebenen Resultate. Eine gesättigte Kochsalzlösung enthält ungefähr 8 H_2O auf 1 NaCl.

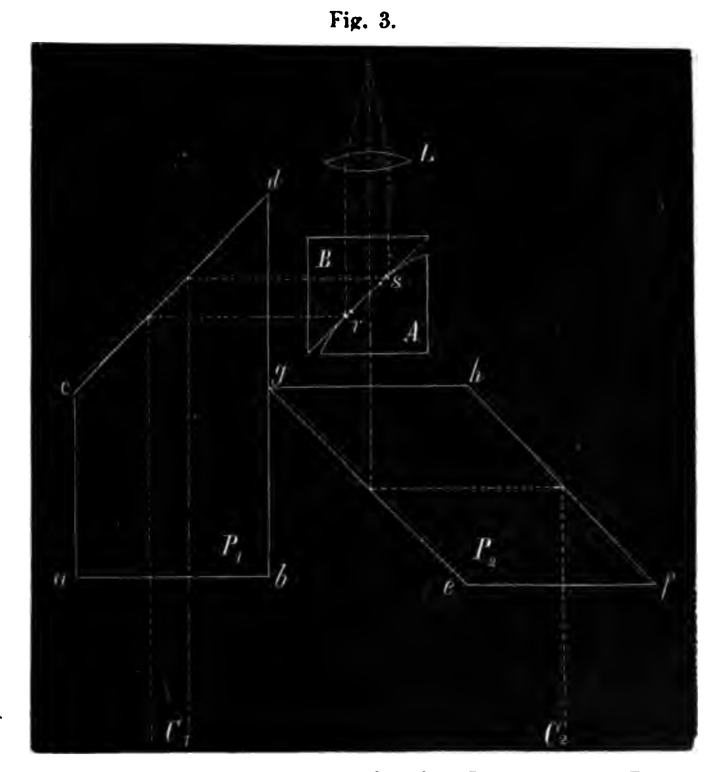
Ueber eine Fehlerquelle beim Eindampfen über concentrirter Schwefelsäure hat G. St. Johnson[1]) eine Arbeit im Anschluss an die von König[2]), Cólefax[2]) und Schlösser[2]) gemachten Beobachtungen veröffentlicht. Der Verfasser kommt nicht zu der Ansicht, dass die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig sei, dieselbe erleide vielmehr eine Zersetzung durch das zum Dichten der Exsiccatoren benutzte Fett, das in minimalen Mengen verdampft. Das gebildete Schwefeldioxyd wirke dann auf den in dem Innenraum befindlichen Körper. Versuche mit Kaliumpermanganatlösung lieferten eine schwache Reduction derselben beim Eindampfen im Vacuum, setzt man dagegen der Schwefelsäure einen oxydirenden Körper z. B. etwas Chromsäure zu, so findet keinerlei Reduction statt. Nach Angabe des Verfassers soll eine von Jackson hergestellte Masse aus geschmolzenem Vaselin, vulkanisirtem Kautschuk und festem Ceresin den Uebelstand der gewöhnlich verwandten Fette nicht zeigen.

Ein Colorimeter mit Lummer-Brodhun'schem Prismenpaar beschreibt Hugo Krüss[3]). Der Verfasser ging bei der Construction

1) Chem. News **67**, 211.
2) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 200.
3) Zeitschrift f. anorg. Chemie **5**, 325.

seiner Vorrichtung von dem Gedanken aus, die störende Trennungslinie der beiden bei den gewöhnlichen Instrumenten benutzten Prismen zu beseitigen. Dieser Zweck wurde erreicht durch Verbindung des oben genannten Prismenpaares mit zwei anderen Prismen. Fig. 3 zeigt die Anordnung. Unter der Lupe L befindet sich das Lummer-Brodhun'sche Prismenpaar[1]), das bei r s fest auf einander gepresst ist; auch die Fläche A ist hier genau eben. Die Lage der beiden anderen Prismen-

Fig. 3.



körper ist aus der Abbildung ersichtlich. Die aus der Richtung C_1 kommenden Strahlen gehen senkrecht durch die Fläche a b von P_1, werden, soweit sie dem Rand entsprechen, an der Fläche c d total reflectirt und treten senkrecht zu d b aus. Die mittleren, aus C_1 kommenden Strahlen gehen durch r s nach rechts und gelangen nicht in's Gesichtsfeld. Bei der Hypothenusenfläche des Prismas B werden sie

[1]) Vergl. diese Zeitschrift 28, 331.

nach oben geworfen. Die durch C_2 eintretenden Strahlen gehen durch die Fläche e f des Prismas P_2, werden an dessen beiden Flächen f h und g e total reflectirt, treten senkrecht zur Fläche h g wieder aus und durchsetzen das Lummer-Brodhun'sche Prismenpaar durch den Mittelkreis r s, in dem sich beide Prismen A und B berühren.

Quecksilberluftpumpen sind in letzter Zeit wieder mehrere beschrieben worden.

A. Santel[1]) hat schon vor längeren Jahren einen zur Evacuirung kleiner Gefässe dienenden Apparat construirt, der auf dem gleichen Princip (Sprengel's Princip) beruht, wie der von Kahlbaum[2]) her gestellte. Auch hier soll das Quecksilber von Luft befreit werden, ehe es zur erneuten Verwendung in der Sprengel'schen Pumpe gelangt.

Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem Glascylinder, dessen Oeffnungen durch zweifach durchbohrte Gummistopfen verschlossen sind. Eine verticale Glasplatte trennt den inneren Raum in zwei Theile, die jedoch, da die Platte schmäler ist als der Durchmesser des Cylinders, unter einander communiciren. Der Cylinder befindet sich 1,5 *m* über dem Fussboden, zwei Röhren gehen vom unteren Stopfen aus, von denen eine, vom Kaliber einer Stricknadel, durch den Grundboden eben hindurchreicht, während die zweite bis fast zur Decke des Cylinders reicht und doppelt so weit ist als erstere. Beide Röhren gehen bis fast auf den Boden eines unten stehenden und zum Theil mit Quecksilber gefüllten Becherglases. Die zweite Röhre hat über dem Quecksilber eine kleine Seitenöffnung. Durch den oberen Pfropf des Cylinders sind gleichfalls zwei Röhren durchgeführt, von denen eine zu einer Kolben- oder Wasserpumpe, die andere zu dem zu evacuirenden Gefässe führt. Letztere ist in eine feine Spitze ausgezogen und mündet über der erst erwähnten engeren, von unten in den Glascylinder reichenden Röhre.

Setzt man die Pumpe in Gang, so wird Quecksilber bis zur kleinen Oeffnung gehoben und durch einströmende Luft zu einer vielfach durchbrochenen Säule umgeformt. Das Quecksilber ergiesst sich in lebhaft sprudelndem Laufe in das obere Gefäss und fliesst von da, die aus dem zu evacuirenden Gefäss kommende Luft mitreissend, nach unten. Die in dem aufsteigendem Strome enthaltene Luft führt die Hülfspumpe aus dem Glascylinder ab.

---

[1]) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **13**, 93.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 58.

Quecksilberluftpumpen beschreiben ferner G. Guglielmo[1]), sowie Fred. J. Smith[2]). Die von letzterem angegebene Vorrichtung dient zum Heben von Quecksilber in verschiedene Arten von Pumpen. Bezüglich der Construction beider Apparate müssen wir auf die Originale verweisen.

Eine neue Wasserstrahl-Luftpumpe haben Greiner und Friedrichs[3]) construirt. Sie unterscheidet sich von anderen dadurch, dass die Saugvorrichtung aus zwei zusammengeschliffenen Theilen besteht, einem an einer Stelle verengten, oben offenen und mit zwei seitlichen Ansatzröhren versehenen Fallrohr und einem in die obere Oeffnung als Stöpsel passenden Glashahn mit bis in die Verengerung des Fallrohrs führendem Ansatzröhrchen. Die Entfernung von Verunreinigungen und Verstopfungen im Innern der Pumpe ist deshalb bedeutend erleichtert, ferner ersetzt der eingeschliffene Stopfen zwei Hähne, durch Drehung desselben kann gleichzeitig Luft und Wasser abgesperrt werden.

Ueber Thermometer. Ein neues Thermometer mit eingeschmolzener Glasscala beschreibt O. Bock.[4]) In das äussere Umhüllungsrohr ist ein engeres und dünnwandiges Rohr eingeschoben. auf dessen hinterer Wand die Scala eingeätzt ist. Beide Röhren sind aus derselben Jenaer Glassorte und oben mit einander verschmolzen. Das Thermometerrohr liegt im Innern der dünneren vorhin genannten Röhre hart an deren innerer Wand und ragt oben durch eine kleine Oeffnung, an der es einen gewissen Halt hat, in das äussere Umhüllungsrohr.

Ein Thermometer mit elektrischer Avertirung beschreibt Barillé.[5]) Dasselbe soll zur Messung niedriger und höherer Temperaturen dienen und hat dem entsprechend eine Gradeintheilung von 0—200°. Es besteht aus einem gewöhnlichen Quecksilberthermometer, dessen oberer Theil da, wo die Eintheilung aufhört, zu einem etwa doppelt so breiten Rohr erweitert ist. In den Boden des Quecksilbergefässes ist ein Platindraht eingeschmolzen, der ausserhalb des Thermometerrohrs in die Höhe geleitet und an einem Metallstück, das zwei

---

[1]) Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendi conti 1892. S. 239 durch Zeitschrift f. Instrumentenkunde **13**, 99.

[2]) Phil. Mag. **34**, 115 durch Zeitschrift f. Instrumentenkunde **13**, 100.

[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 174.

[4]) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **13**, 95.

[5]) Comptes rendus **118**, 246.

Klemmschrauben besitzt, mit einer derselben befestigt ist. Von der anderen Klemmschraube führt ein zweiter Platindraht von oben in das Instrument, welcher jedoch nur bis da, wo die Erweiterung aufhört, hineinreicht. Ein kleiner Stahlschieber, an dem unten ein dritter Platindraht befestigt ist, kann über dem vorher genannten Draht mittelst eines ausserhalb des Thermometers befindlichen Magneten, der an einem Gestell verschiebbar befestigt ist, so gestellt werden, dass das Ende seines Platindrahtes bis zu der gewünschten Marke, z. B. 100°, hinabreicht. Sobald das Quecksilber diese Temperatur erreicht hat, ist der Stromkreis geschlossen.

Ueber einige bemerkenswerthe Eigenschaften von Schwefelsäurethermometern macht Wilh. Donle[1]) im Anschluss an einige von B. Walter[2]), sowie von Chapuis[3]) entdeckte Fehlerquellen der Quecksilber- und Alkoholthermometer Mittheilungen. Von den beiden letzten Autoren beobachtete Walter bei Quecksilberthermometern häufig ein Ueberdestilliren der thermometrischen Flüssigkeit nach dem oberen Theil der Capillare, eine Erscheinung, die bei Alkoholthermometern bekanntlich in noch höherem Maasse störend auftritt, und Chapuis fand, dass bei Messung niederer Temperaturen mit dem Alkoholthermometer sehr oft durch Adhäsion Flüssigkeit zurückbleibt, er schlägt deshalb vor, Toluol oder Aethylbenzol anstatt des Alkohols zu verwenden.

Alle diese Uebelstände konnte auch der Verfasser bestätigen, während mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Thermometer dieselben bei niedrigen Temperaturen nicht zeigten. Ein Thermometer, das sogar bis 65° erwärmt wurde, zeigte keine Destillation, erst bei 100° fand eine solche statt, die Flüssigkeit ging jedoch beim Erkalten wieder zurück.

Diese schätzenswerthe Eigenschaft der Schwefelsäure ist nach Ansicht Donle's darin begründet, dass dieselbe bis zu 65° noch so hygroskopisch bleibt, um kein Wasser abzugeben, während z. B. bei 100° ein Ueberdestilliren von Wasser möglich ist. Beim Erkalten kommt die hygroskopische Eigenschaft der Schwefelsäure wieder zur Geltung, indem das Wasser wieder angezogen wird.

Die verschiedenen Füllungen waren so gewählt, dass sie einer chemischen Zusammensetzung zwischen $H_2SO_4 + 10\,H_2O$ und $H_2SO_4 + 8\,H_2O$ entsprachen.

[1]) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **13**, 238.
[2]) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **12**, 342.
[3]) Arch. de Gen. III, **28**, 293, und Phys. Revue **2**, 672.

Der Verfasser schlägt mit Rücksicht auf die guten Eigenschaften der Schwefelsäurethermometer vor, dieselben an Stelle der Alkoholthermometer für Minimummessungen zu verwenden.

Zur Bestimmung der Correction des herausragenden Quecksilberfadens bei Temperaturmessungen bringt Ch. Ed. Guillaume [1]) neuerdings eine Mittheilung, in der er Bezug nimmt auf eine von Mahlke [2]) veröffentlichte Arbeit. Letzterer hat das ursprüngliche Guillaume'sche Instrument dahin abgeändert, dass er das Correctionsrohr da, wo sich die Theilung befindet, zu einer Capillare ausgezogen hat, um die Abstände der einzelnen Theilungsstriche zu vergrössern.

Fig. 4.



Guillaume bemerkt hierzu, dass es vortheilhaft ist, ein Correctionsrohr von ziemlich genau denselben Dimensionen zu haben wie das Thermometerrohr, und dass es geradezu unmöglich sei, eine viel feinere Capillare an die gewöhnliche eines Thermometers ohne Erweiterung anzuschmelzen; ausserdem soll man bei exacter Füllung auch noch auf andere Schwierigkeiten stossen.

Ueber ein neues Gewichtsaräometer berichtet Th. Lohnstein.[3]) Dasselbe hat vor dem Scalenaräometer den Vorzug, dass man es für Flüssigkeiten vom specifischen Gewicht 0,7—2,0 benutzen kann, während dies Intervall bei Scalenaräometern stets die Anwendung eines Satzes von mindestens 3 Stücken erfordert, sowie den, dass die bei den Scalenaräometern die Genauigkeit so sehr beeinträchtigenden Capillaritätseinflüsse in Wegfall kommen. Fig. 4 zeigt die Einrichtung des Instrumentes.

Der wesentliche Theil ist der Hohlkörper C, der oben mit einem scharfkantig abgeschliffenen Rande a endigt. Der Teller S, welcher mit

---

1) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **13**, 155.

2) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 64 und **33**, 57.

3) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **14**, 164; vom Verfasser eingesandt.

C verbunden ist, dient zum Aufsetzen der Gewichte, während A das zur Aufnahme des Senkkörpers bestimmte Gefäss aufnimmt. Durch die Art, wie der die Schale S tragende Bügel B mit einer Spitze auf C aufgesetzt ist, wird es ermöglicht, das Gefäss sammt dem Senkkörper C von A wegzunehmen, so dass ein Betropfen der Schale S durch die betreffende Flüssigkeit vermöge der besprochenen Anordnung nicht zu befürchten ist.

Die Belastung des Apparates setzt man soweit fort, bis die äussere scharfe Kante des Schwimmkörpers von einem glatten horizontalen Flüssigkeitsspiegel umgeben ist. Der Eintritt dieser Lage lässt sich dadurch constatiren, dass die von der freien Oberfläche der Flüssigkeit entworfenen Spiegelbilder geradliniger Gegenstände auch an der äusseren Kante des Schwimmerrandes überall geradlinig erscheinen. »Der Einfluss der Capillarität ist hierdurch eliminirt, es gilt das Archimedische Princip in voller Strenge.«

Diese und noch eine Reihe anderer Einstellungen, bei denen ebenfalls der Capillaritätseinfluss wegfällt und hinsichtlich deren wir auf das Original verweisen, nennt der Verfasser Archimedische Anordnungen.

Bei der grossen Genauigkeit des Instrumentes dürfen die Temperaturcorrectionen nicht vernachlässigt werden, man braucht jedoch nur die Volumänderung des Senkkörpers zu berücksichtigen, während die verschwindende Zahl für den durch Temperaturschwankung verursachten Luftauftrieb der übrigen Theile des Apparates wegfallen kann. Das Gewicht der Belastungsvorrichtung ist so gewählt, dass der unbelastete Schwimmerkörper bei 15^0 in einer Flüssigkeit von 0,7000 specifischem Gewicht in einer Archimedischen Anordnung schwimmen würde.

Die Gewichte sind gleichfalls für die Temperatur 15^0 justirt. Der ganze Satz besteht aus 17 Stücken; dieselben entsprechen der Reihe nach Erhöhungen des specifischen Gewichts um

1)	0,5	0,3	0,2	0,2	0,1
2)		0,05	0,02	0,02	0,01
3)		0,005	0,002	0,002	0,001
4)		0,0005	0,0002	0,0002	0,0001

Waren z. B. zur Herstellung der Archimedischen Anordnung auf die Schale zu legen die beiden ersten Stücke der Reihe 1, das erste und letzte Stück der Reihe 3, das letzte Stück der Reihe 4, so ergibt sich:

$$0{,}7000 + 0{,}5 + 0{,}3 + 0{,}005 + 0{,}001 + 0{,}0001 = 1{,}5061.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit die Temperatur 15° habe. Bei einer Temperatur von t° muss man die in oben beschriebener Weise gefundene Zahl noch mit 1 — 0,000025 (t — 15) multipliciren, um das wahre specifische Gewicht abzuleiten. Der lineare Ausdehnungscoëfficient des Glases ist dabei mit 0,0000085 in Rechnung gebracht.

Schüttel- und Rührvorrichtungen. Einen Schüttelapparat für Flüssigkeiten in feineren Glasgefässen, insbesondere zur Fuselölbestimmung nach der Röse-Stutzer'schen Methode, beschreiben L. Gebek und A. Stutzer.[1]) Wir geben die Beschreibung im Wortlaut wieder:

»Auf einem hölzernen Gestell, das auf einem Tische bequem aufgestellt werden kann, ruht auf 4 Stahlfedern eine hölzerne Platte. Unter dieser ist eine Schiebestange befestigt, die auf einem Excenter läuft und die hölzerne Platte in eine horizontale Bewegung versetzt. Auf der einen Seite befindet sich ein Schwungrad, auf der entgegengesetzten eine Kurbel zum Handbetrieb. Ein kleines Rad, das mit der Kurbel durch eine Schnur verbunden ist, kann auch mit einem, hierzu eigens construirten Wassermotor in Verbindung gebracht werden. Auf der oben genannten Holzplatte ist in der Mitte eine conische Holzleiste, die eine Anzahl Bohrungen zum Einsetzen der Gummistopfen besitzt, angebracht, ihr gegenüber befinden sich auf jeder Seite verstellbare Stützen, die nach Bedarf entweder nach vorn oder hinten geschoben werden können. Auf den Stützen ruhen 2 mit Flanell oder irgend einem anderen weichen Stoff versehene Lager, in denen entsprechend den Bohrungen der conischen Holzleiste je 6 Nuten zur Aufnahme des graduirten Theiles der Gefässe vorhanden sind. Auf die Lager kommen Holzschienen zu liegen, die je 6 mit den Nuten communicirende und mit Kork ausgelegte Kerbeinschnitte enthalten und durch Charnier- und Klavierhaken an den Stützen befestigt sind.

Die Glasgefässe können in Folge dessen aus ihrer Lage nicht herausspringen und sind, da sie nach oben wie unten weich liegen, gegen Zerbrechen geschützt. Auch die Lager sind leicht beweglich und können in den verschiedenen Fällen je nach Bedürfniss ihren Neigungswinkel zur Platte verändern.«

Die Bewegung des Apparates ist sehr ruhig, dabei liegt ein Hauptvortheil der Vorrichtung darin, dass die Gefässe nicht erwärmt werden,

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 132.

wie dies beim Schütteln mit der Hand geschieht. Sowohl Schüttelvorrichtung als auch Wassermotor sind von der Firma Julius Schäfer in Bonn zu beziehen.

Einen neuen Schüttelapparat zum Auflösen fester Substanzen, sowie auch zum Schütteln von Flüssigkeiten, hat L. Spiegelberg[1]) beschrieben. Besonders empfiehlt sich die Vorrichtung zum Lösen von Zucker zur Polarisation und zum Ausrühren von phosphorsaurer Ammon-Magnesia bei der Citratmethode. Auf einem Holzbrett befindet sich eine eiserne Tragstange vertical zu ersterem befestigt. Diese Stange ist oben umgebogen, und zwar so, dass sie ein horizontales Stück bildet. An ihrem Ende ist sie platt gedrückt und mit einer Oeffnung zum Einsetzen einer verticalen Achse versehen. Diese Achse trägt unten ein entsprechend gearbeitetes rundes Brett mit darauf befestigten Messingstangen mit Ringhaltern. Unter dem Brett befindet sich eine durch Kurbelrad und Schnur ohne Ende drehbare horizontale Scheibe, auf welcher in der Richtung eines Radius ein Messingstreifen mit sechs, verschieden weit vom Mittelpunkt abstehenden Löchern befestigt ist. Unter dem Brett trägt die Achse einen Stift, welcher beliebig in eins dieser Löcher gesteckt werden kann. Die Löcher im Messingstreifen dienen dazu, dem Brett entweder eine kleinere oder grössere Kreisbewegung geben zu können.

Je nach den verschiedenen Operationen kann dem Schüttelbrett eine etwas verschiedene Ausrüstung zum Festhalten der zu schüttelnden Gefässe gegeben werden.

Eine Schüttelmaschine für Phosphorsäurebestimmungen hat H. Wdowiszewski[2]) construirt. Dieselbe ist zur Einspannung von drei Erlenmeyer'schen Kolben mit eingeschliffenen Stopfen bestimmt. Die Kolben ruhen auf mit Tuch bedeckten Tellern, die von unten vermittelst Federn die Kolben in hufeisenförmige Halter festdrücken.

Die drei Halter sind an einer horizontalen Stange befestigt, welche die Achse eines Hebels ist, dessen anderes Ende mit einer an einer Kurbelscheibe befestigten Schubstange verbunden ist.

Wird letztere durch einen Schnurtrieb in Rotation versetzt, so kommen die Kolben um die horizontale Achse in rasche, pendelnde Bewegung, die ein ausgezeichnetes Schütteln bewirken soll.

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 699.
[2]) Stahl und Eisen, **13**, 430.

Ein Rührwerk zur Fällung der Phosphorsäure, zu dessen Ingangsetzung schon eine schwache Laboratoriumsturbine genügt, empfiehlt A. Keller[1]).

Ein 5 *mm* dickes und 3 *cm* breites Leistchen ruht auf vier Federn aus dünnem Messingdraht, die zur leichteren Beweglichkeit mit je zwei Spiralen versehen sind. Zum Einsetzen der Stäbe hat die Leiste eine Anzahl Ausschnitte. Unter der Rührleiste befindet sich ein drehbares Rädchen, das durch eine Schnur mit der Turbine verbunden ist. Ueber dem Rädchen ist in der Mitte der Leiste ein excentrischer Stift angebracht und in das Rädchen eingesetzt, so dass bei der Drehung des letzteren die Stäbe dessen Bewegung mitmachen.

Einen einfachen Extractionsapparat für analytische Arbeiten, welchen man selbst leicht herstellen kann, beschreibt W. Büttner[2]). Durch geringes Ausziehen eines etwa 15—16 *cm* langen und 3—3,5 *cm* weiten Reagensrohres engt man dasselbe so ein, dass der oben über der Einengung liegende Theil etwas länger als der untere wird. Zum Einsetzen der die Substanz aufnehmenden Patrone benutzt der Verfasser ein abgesprengtes enges Reagensrohr, welches seinerseits so eingesetzt wird, dass es auf der Verengung des weiteren Rohres ruht. Ein selbst ausgezogenes und gebogenes capillares Heberchen, das in das innere Röhrchen eingehängt wird, führt das mit dem extrahirten Stoff gesättigte Lösungsmittel nach unten ab.

Ein von Ludwig Barthels[3]) angegebener Extractionsapparat unterscheidet sich nur durch einen zwischen Kühler und Siedegefäss angebrachten Hahn von dem patentirten Extractionsapparat von Thorn[4]).

Eine Extractionsmühle von sehr kleiner Form, die, nachdem z. B. ein ölhaltiger Samen in ihr zerkleinert worden ist, bequem in einen Soxhlet'schen Apparat eingesetzt werden kann, beschreibt H. Lehmann[5]). In einem Cylinder aus starkem Weissblech sitzt ein trichterförmiges und siebartig durchlöchertes Einsatzstück. An seinem unteren Ende ist dies mit einer den Cylinder unten abschliessenden, durch einen Bajonettverschluss festgehaltenen Verschlusskappe versehen. In dieses

1) Chemiker-Zeitung **17**, 1070.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 634.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 526.
4) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 98.
5) Chemiker-Zeitung **18**, 412.

Trichtersieb passt eine conische, geriffelte Walze, welche den gleichen spitzen Winkel wie das Trichtersieb hat. Sie ist an ihrem oberen Ende mit eng anliegender Spiralfeder, welche sie nach unten drückt, versehen und trägt einen Schaft, welcher aus dem mittelst Bajonettverschlusses aufsetzbaren Deckel des äusseren Cylinders ein wenig hervorragt, um die während des Vermahlens aufzusetzende Kurbel daran zu befestigen.

Zum Gebrauch wiegt man 5 *g* der Oelsaat in einem tarirten Glas ab, nimmt den Deckel von der Mühle und schüttet die Substanz in den zwischen Walze und Deckel befindlichen Hohlraum; Deckel und Kurbel werden wieder aufgesetzt. Durch geringes Hochziehen der Walze fallen die Körner zwischen Walze und Siebeinsatz und werden durch Drehen zerquetscht. Nach dem Mahlen nimmt man Deckel und Kurbel ab. Dreht man nun die untere Verschlusskapsel etwas lose, so entsteht dadurch am unteren Ende des Cylinders eine kleine Oeffnung, die während der Extraction der Oellösung gestattet nach unten abzufliessen. Bevor man die Mühle in den Extractionsapparat einsetzt, umwickelt man sie mit einem viertel Bogen Filtrirpapier.

Ein mit mehreren Lampen, Filtrirringen und Retortenhalter ausgerüstetes Stativ beschreibt A. Liversidge[1]).

Die Vorrichtung besteht aus einem bleiernen Fuss mit seitlichem Hahn für die Gaszuführung. Auf demselben und an der in den Fuss eingeschraubten Stange sind die verschiedenen Lampen, ein Argandbrenner, ein Bunsenbrenner, ein Spaltbrenner zum Biegen von Glasröhren und eine Gebläsevorrichtung befestigt, und zwar so, dass immer ein Brenner zum Gebrauch bereit auf dem Gaszuleitungsrohr aufgesetzt ist, während die drei anderen auf Reservestiften neben der Stativstange aufgesetzt sind. Die Lampen können sämmtlich ausgewechselt werden. Die Filtrirringe wie auch der Retortenhalter sind verstellbar an der Stativstange angebracht. Für den Argandbrenner sind ein metallener und ein gläserner Schornstein vorhanden. Letzterer wird benutzt, wenn der Brenner Beleuchtungszwecken dienen soll, während ersterer oben seitliche Oeffnungen hat, so dass auf seine obere Oeffnung Schalen oder Uhrgläser mit zu erhitzenden Gegenständen gestellt werden und doch die Verbrennungsproducte entweichen können.

Einen Gaserzeuger für Laboratorien beschreibt H. Kayser[2]). In einem mit warmem Wasser gefüllten Kasten befinden sich zwei gleich

1) Journ. Royal Soc. N. S. W. 1893. Vom Verfasser eingesandt.
2) Stahl und Eisen **13**, 1045.

grosse Flaschen, von denen die eine mit Benzin vom specifischen Gewicht 0,6 gefüllt, die andere leer ist. Die Flaschen sind durch ein Rohr verbunden und stehen andererseits einmal mit der Windleitung und einmal mit einem Gasometer in Verbindung. Der Wind tritt in die leere Flasche ein und geht aus dieser in die Benzin enthaltende. Wird er plötzlich unterbrochen, so dient die leere Flasche zur Milderung der Druckschwankungen. Die Auf-, beziehungsweise Abwärtsbewegung des Gasometers wird auf einen den Zutritt der Luft regelnden Stellhebel übertragen, so dass bei beliebiger Gasentnahme doch ein gleichmässiger Stand des Gasometers erreicht wird.

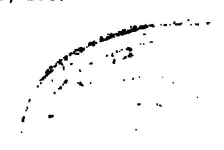
Einen neuen, zur Erzeugung grösserer Mengen Schwefelwasserstoffs geeigneten Apparat hat G. A. Goyder[1]) beschrieben. Wir müssen uns hinsichtlich dieser Construction darauf beschränken, auf das Original zu verweisen.

Ueber die Anwendung des Natriumsuperoxyds zur Analyse hat W. Hempel[2]) Versuche angestellt. Dieses von der Firma de Haën in Hannover in den Handel gebrachte sauerstoffreiche Reagens eignet sich besser als alle andern Körper zur Oxydation in Glühhitze.

Mischt man z. B. chrom- oder manganhaltige Substanzen mit etwa der doppelten Menge des Peroxydes und erhitzt auf einem Silber- oder Platinblech, so wird die Schmelze beinahe augenblicklich tief gelb oder grün. Wolframmineral mit der vierfachen Menge geschmolzen gibt innerhalb weniger Minuten eine Schmelze, aus der sich das wolframsaure Alkali durch Behandeln mit Wasser leicht auslaugen lässt.

Titaneisenstein lässt sich ebenfalls in kurzer Zeit aufschliessen. Man mengt mit 4 Theilen Natriumsuperoxyd und schmelzt am besten im Silbertiegel. Die Schmelze wird mit heissem Wasser ausgezogen, den Niederschlag, welcher Eisenoxyd und die Titansäure enthält, bringt man ohne auszuwaschen in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zusammen und verdampft die letztere auf einen kleinen Rest. Hieraus erhält man alle Titansäure in Lösung, wenn die so erhaltene Flüssigkeit nach völligem Erkalten in eine grosse Quantität kaltes Wasser gegossen wird. Ist die Lösung nicht vollkommen klar, so wird filtrirt und dann wie gewöhnlich durch andauerndes Kochen unter Einleiten von schwefliger Säure die Titansäure abgeschieden.

1) Chem. News 68, 52.
2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 3, 193.



Schwefelverbindungen werden mit explosionsartiger Heftigkeit oxydirt. Zur Bestimmung des Schwefels empfiehlt Hempel auf 1 Theil Substanz 2 Theile Soda und 4 Theile des Peroxyds zu verwenden und im Silbertiegel zu verschmelzen. Den grössten Theil der Schmelze giesst man zweckmässig in eine in kaltem Wasser stehende Silber-, Nickel- oder Platinschale. Man filtrirt, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Chlorbaryum.

Die Aufschliessung mit Natriumsuperoxyd zur vollständigen Analyse von Zinkblende, Bleiglanz empfiehlt der Verfasser gleichfalls, da das Eisen von vornherein als Oxyd abgeschieden wird, während Blei und Zink in die alkalische Lösung übergehen.

Weitere Versuche sind ferner auch von J. Spüller und S. Kalman[1]) gemacht worden, welche gleichfalls zu analytischen Methoden führten. Diese Verfasser haben unter anderem Ferrochrom, Chromstahl, Chromeisenstein und auch Schwefelverbindungen mit gutem Erfolg durch Natriumsuperoxyd oxydirt.

Interessant sind weiter Versuche von Poleck[2]). Während eine grosse Zahl organischer Flüssigkeiten, wie Eisessig, Benzaldehyd, Aether etc. von Natriumsuperoxyd sofort entzündet werden, verhält sich Aethylalkohol ganz indifferent; in Alkohol gelöste Körper können demnach durch Natriumsuperoxyd leicht oxydirt werden. Es gelang, Jod zu Ueberjodsäure, Blei zu orthobleisaurem Natrium zu oxydiren, andererseits auch Silber- und Quecksilbersalze, sowie Kaliumpermanganat zu reduciren.

Untersuchungen über die Haltbarkeit von Brechweinsteinlösungen hat Hippolyte Gruener[3]) ausgeführt. Der Verfasser bereitete sich drei Lösungen A, B und C. Jede derselben enthielt 16 *g* Brechweinstein im Liter. A erhielt keine Zusätze und zeigte nach 5 Monaten einen erheblichen Bodensatz, der nach 14 Monaten noch stärker geworden war. Der Verlust wurde durch Titration mit Jodlösung bestimmt und etwa zu 3,5 % gefunden. Lösung B erhielt einen geringen Zusatz von doppeltkohlensaurem Natron; nach fünf Monaten wurde ein Verlust von etwa 1 % constatirt. Lösung C erhielt Weinsäurezusatz und behielt während 10 Monaten ihre ursprüngliche Stärke, während nach längerem Stehen ein Verlust von etwa 1 % festgestellt wurde.

---

1) Chemiker-Zeitung **17**, 881, 1207, 1360, 1412 und **18**, 292.
2) Chemiker-Zeitung **18**, 103.
3) American Journ. of Science **46**, 206.

Bei weiteren Versuchen wurde Weinsäure und zur Verhinderung von Pilzvegetationen auch Salzsäure zugefügt. Hierbei zeigte es sich, dass man Lösungen, die 16 *g* Brechweinstein im Liter enthalten, ziemlich lang constant erhalten kann, wenn zum Liter 20—30 *g* Weinsäure und 1 *cc* Salzsäure gegeben werden.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von **H. Weber**.

Ueber die Verwendung von Quecksilberoxyd bei der Analyse haben E. F. Smith und P. Heyl[1]) Mittheilungen gemacht.

Nach J. Volhard[2]) hinterbleiben fast alle Metalle als Oxyde, wenn man die Lösungen ihrer Chloride mit Quecksilberoxyd abdampft und zum Glühen erhitzt. Volhard empfiehlt daher die gefällten Schwefelverbindungen einer Reihe von Metallen in Salzsäure oder Königswasser zu lösen und dieselben, wie angegeben, in Oxyde überzuführen.

Smith und Heyl, welche die Methode bei der Bestimmung verschiedener Metalle in Anwendung brachten, haben zunächst bestätigt, dass das Verfahren bei Zink sehr gute Resultate liefert. Eine bestimmte Menge von Schwefelzink oder Zinkoxyd wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung nach genügender Concentration in einem Platintiegel mit überschüssigem Quecksilberoxyd[3]) versetzt; letzteres muss hinreichen, um alle Flüssigkeit aufzunehmen und ist auch auf den feuchten Wandungen des Tiegels zu vertheilen. Nach dem Verdampfen zur Trockne wurde der Rückstand 10 Minuten lang auf einer gewöhnlichen Eisenplatte erhitzt und dann stark geglüht.

Die Methode soll auf Cadmium nach M. Muspratt[4]) nicht anwendbar sein, da sich Chlorcadmium verflüchtigt und dadurch ein zu niedriges Resultat bedingt wird. Nach Smith und Heyl ist zwar die Umwandlung von Chlorcadmium in Oxyd mit grösseren Schwierigkeiten

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **7**, 82; von den Verfassern eingesandt.

[2]) Diese Zeitschrift **20**, 288.

[3]) Das bei den Versuchen benutzte Quecksilberoxyd war nach der Vorschrift von Volhard dargestellt.

[4]) Journ. of the soc. of chem. industry **13**, 211.

verbunden; es ist jedoch nicht der geringste Verlust durch Verflüchtigung von Chlorcadmium zu befürchten, wenn die folgenden Vorsichtsmaassregeln genau eingehalten werden.

Man bediene sich eines Platintiegels, da ein Porzellantiegel bei dem Eindampfen der Lösung bedeutende Mengen von Chlorcadmium an seinen Wandungen festhält. Bei Verwendung eines Platintiegels sammelt sich die ganze Menge des Chlorcadmiums auf dem Boden des Tiegels an, ohne dass sich irgend nennenswerthe Antheile an den Wandungen des Gefässes hinaufziehen. Man verdampfe die Chlorcadmiumlösung zur Trockne, gleichgültig ob sie freie Säure enthält oder nicht, und spritze die Wandungen des Tiegels mit gerade genug Wasser ab, um das Chlorcadmium zu lösen. Auch wende man einen genügenden Ueberschuss von Quecksilberoxyd an, um die ganze Flüssigkeit aufzunehmen und eine dicke Paste zu bilden, und streue das Oxyd gegen die feuchten Wandungen des Tiegels. Hierauf trockne man auf einer Eisenplatte und erhitze daselbst etwa 10 Minuten lang, bis Dämpfe von Quecksilberchlorid zu entweichen beginnen. Dann erhitze man zunächst bei sehr mässiger Wärme und lasse den Tiegel niemals schwach rothglühend werden, bis alle Quecksilberchloriddämpfe entwichen sind. Hierauf kann volle Rothglühhitze angewandt werden.

Zufriedenstellende Resultate ergaben sich auch bei der Bestimmung des Mangans und des Nickels. Das durch Fällung mit Schwefelammonium erhaltene Schwefelmangan wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung in einem Platintiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand mit möglichst wenig Wasser wieder aufgenommen. Sodann wurden die Tiegelwandungen, wie oben, mit einem Ueberschuss von Quecksilberoxyd möglichst vollständig bedeckt. Diese Vorsichtsmaassregel ist unbedingt nothwendig bei Metallen, deren Chlorverbindungen so flüchtig sind, dass der an den Wandungen des Tiegels haftende Theil der Einwirkung des auf dem Boden des Tiegels befindlichen Quecksilberoxyds entgehen kann. Nach dem Hinzufügen des Quecksilberoxyds ist streng an den bei der Behandlung von Cadmium angegebenen Vorsichtsmaassregeln festzuhalten. Es empfiehlt sich, das Manganoxyduloxyd bei voller Rothgluth gut umzurühren.

In der gleichen Weise wird der Gehalt einer salzsauren Nickellösung bestimmt. Bei der Analyse erhaltenes Schwefelnickel muss in Königswasser gelöst werden; die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst.

Für die Bestimmung des Kobalts erscheint die Methode nicht geeignet. Kobalt wird zwar in salzsaurer Lösung durch Behandlung mit Quecksilberoxyd in obiger Weise vollständig in Oxyd übergeführt; es ist jedoch ausserordentlich schwierig nach dem Glühen ein Kobaltoxyd von genügend constanter Zusammensetzung für die endgültige Wägung zu erhalten.

Bei Anwendung der Methode auf Wismuth gelang eine quantitative Ueberführung des abgeschiedenen Oxychlorids durch directe Behandlung desselben mit Wasser und Quecksilberoxyd nicht. Gute Resultate wurden dagegen erzielt, als das niedergeschlagene Oxychlorid in einigen Tropfen Salzsäure gelöst und die Lösung mit einem genügenden Ueberschusse von Quecksilberoxyd versetzt wurde. Nach dem Verdampfen wurde wie bei dem Mangan verfahren. Sollte der Rückstand etwa schwarze Flecken zeigen, so befeuchte man ihn mit Wasser und 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure. Nach dem Eintrocknen und abermaligen Erhitzen bis zu voller Rothgluth wäge man als Wismuthtrioxyd. Bei dieser Operation sollen Porzellantiegel angewandt werden.

Zur Trennung des Eisens vom Mangan hat J. Volhard[1]) vorgeschlagen, die verdünnte neutrale Lösung der Chloride beider Metalle in der Kälte mit Quecksilberoxyd zu behandeln. Hierbei wird das Eisen als Oxydhydrat niedergeschlagen, während das Mangan in Lösung bleibt. Eine vollständige Scheidung des Eisens vom Mangan wird jedoch erst erreicht, wenn der ausgewaschene Eisenniederschlag in Salzsäure gelöst und die Fällung des Eisens in gleicher Weise wiederholt wird.

Diese Methode liefert nach den Versuchen von Smith und Heyl sehr gute Resultate. Die verdünnte Lösung der Chloride beider Metalle, welche eine Spur freier Säure enthielt, wurde so lange mit Quecksilberoxyd versetzt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nach dem Umschütteln farblos war. Der sofort filtrirte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak fast neutralisirt und die Fällung alsdann wiederholt.

Die Trennung des Eisens vom Nickel und vom Kobalt, welche auf die gleiche Weise ausgeführt wurde, ergab nur annähernd richtige Resultate.

Als auf diesem Wege nicht ausführbar erwies sich die Trennung des Eisens vom Uran, sowie die Trennung des Eisens und des Aluminiums vom Beryllium.

---

[1]) Diese Zeitschrift **20**, 285.

Berzelius[1]) erwähnt, dass sich Zink und Mangan trennen lassen, indem man Quecksilberoxyd zu der salzsauren Lösung beider Metalle gibt. Nach den Verfassern ist jedoch eine Trennung der genannten Metalle auf diesem Wege nicht möglich, da das Zink in der Kälte nur theilweise gefällt wird und in der Wärme sich auch Mangan mit ausscheidet.

Die Resultate in Bezug auf den Gebrauch von Quecksilberoxyd als Fällungsmittel bestätigen die Angaben von Volhard, dass sich Eisen, Chrom und Aluminium aus kalten Lösungen vollständig abscheiden, während Zink, Kobalt, Nickel, Uran, Beryllium, Cerium und Lanthan nur theilweise gefällt werden.

Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Cäsium und zur Darstellung reiner Cäsium- und Rubidiumverbindungen. H. L. Wells[2]) hat die Zusammensetzung der von Nikoljukin[3]) isolirten Doppelsalze von Bleitetrachlorid mit Chlorammonium und Chlorkalium ermittelt und auch zugleich die entsprechenden Cäsium- und Rubidiumverbindungen dargestellt. Die Zusammensetzung der erwähnten Salze entspricht den Formeln:

$$(NH_4)_2PbCl_6 — K_2PbCl_6 — Cs_2PbCl_6 — Rb_2PbCl_6.$$

Das Ammoniumsalz, und wahrscheinlich auch das Kaliumsalz, lässt sich darstellen, indem man zu einer Lösung von Bleitetrachlorid[4]) eine kalt gesättigte Lösung von Chlorammonium, beziehungsweise Chlorkalium in verdünnter Salzsäure hinzufügt, bis sich ein reichlicher, gelber, krystallinischer Niederschlag ausscheidet.

Zur Darstellung von Kaliumchlorid-Bleitetrachlorid wurde Chlor in eine gesättigte Lösung von Chlorkalium und Chlorblei in Salzsäure bei 0° C. eingeleitet; hierbei fiel kein Doppelsalz aus, da dasselbe in einem Ueberschusse von Chlorkalium löslich ist. Wurde dagegen eine zweite Lösung, ebenso wie die erste doch ohne Zusatz von Chlorkalium, dargestellt und wurden gleiche Volumina beider Lösungen gemischt, so schieden sich nach mehrstündigem Stehen bei 0° C. ansehnliche Mengen des gelben Doppelsalzes ab.

---

1) Lehrb. d. Chem. **10**, 145.

2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **4**, 335.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, 370.

4) Die Lösung von Bleitetrachlorid gewann der Verfasser durch Hinzufügen von schwach verdünnter Salzsäure zu einem Ueberschusse von Bleisuperoxyd bei 0° C.; diese Lösung wurde schnell durch Asbest filtrirt.

Um Rubidiumchlorid-Bleitetrachlorid zu erhalten, wurde in eine Lösung von 65 *g* Rubidiumchlorid und 4 *g* Chlorblei[1]) in 250 *cc* Wasser Chlor eingeleitet und hierzu ein gleiches Volumen concentrirte Salzsäure gegeben, worauf sich das Doppelsalz in reichlicher Menge abschied.

Das Cäsiumsalz wird leicht erhalten, wenn Chlor in eine Lösung von Bleichlorid, welche einen grossen Ueberschuss von Cäsiumchlorid enthält, eingeleitet wird. Ist Salzsäure anwesend, so ist der Ueberschuss von Chlorcäsium überflüssig, doch ist dann der Niederschlag sehr fein vertheilt. Die Bildung des Niederschlags beginnt schon in Lösungen, welche nahe zum Sieden erhitzt sind. Das Doppelsalz ist gewöhnlich citronengelb, hat aber bei Anwendung sehr starker Salzsäure und eines grossen Ueberschusses von Chlorblei eine dunkelbraune Farbe.

Die entsprechenden Natrium- und Calciumsalze konnten nicht dargestellt werden.

Das Cäsium- und das Rubidiumsalz können mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen werden. Sämmtliche Salze sind ganz beständig an der Luft, sie zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von Bleisuperoxyd und unter gleichzeitigem Freiwerden von Chlor; ebenso wird beim Kochen mit überschüssiger Salzsäure eine Zersetzung der Salze bewirkt. Das Cäsiumsalz zersetzt sich in beiden Fällen bedeutend langsamer als die anderen Verbindungen. Das Cäsiumsalz ist in Gegenwart von freiem Chlor fast vollständig unlöslich in concentrirten Lösungen von Cäsiumchlorid und in Salzsäure. Nach Versuchen des Verfassers beträgt die Löslichkeit des Cäsiumsalzes in einer salzsauren Lösung (1 Volumen rauchende Salzsäure und 1 Volumen Wasser), welche zweimal die theoretische Menge Chlorblei enthält und mit Chlor gesättigt ist, 0,000068 *g* Cs_2PbCl_6 in einem Cubikcentimeter; unter Anwendung concentrirter Salzsäure und eines dementsprechend grösseren Ueberschusses von Bleichlorid ergab sich eine Löslichkeit von 0,000049 *g* Cs_2PbCl_6 in einem Cubikcentimeter.

Das Rubidiumsalz ist bedeutend löslicher; die Löslichkeit desselben unter entsprechenden Bedingungen beträgt 0,003 *g* Rb_2PbCl_6 in einem Cubikcentimeter.

Der Unterschied in den Löslichkeitsverhältnissen der beiden Doppelsalze ist nicht gross genug, um darauf eine Trennung des Cäsiums und

---

[1]) Die angeführten Mengenverhältnisse entsprechen dem Original, doch dürfte wohl ein Druckfehler vorliegen. Hz. und W.

des Rubidiums zu gründen, dagegen hat Wells[1]) das Verhalten der Tetrachlorbleiverbindungen der verschiedenen Alkalichloride verwerthet, um das Cäsium annähernd vom Kalium, Natrium und Lithium zu trennen und dasselbe, bei Anwesenheit von Rubidium, wenigstens annähernd indirect zu bestimmen.

Einige directe Cäsiumbestimmungen wurden folgendermaassen ausgeführt: Bekannte Mengen von Cäsiumchlorid-Bleitetrachlorid und ungefähr die gleichen Gewichtsmengen Chlorblei wurden in heisser Salzsäure (1 : 1) gelöst. Hierauf wurde bis zum Erkalten der Lösung Chlor eingeleitet, nach ungefähr 3 Stunden der Niederschlag in einem Gooch'schen Porzellantiegel gesammelt und mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen. Der Niederschlag wurde mit heissem Wasser zersetzt, die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft, das Bleisulfat abfiltrirt und im Filtrate das Cäsium als Sulfat bestimmt. In einem Falle war eine verhältnissmässig grosse Menge Chlorkalium anwesend. Die Ergebnisse waren folgende:

Cs_2PbCl_6 angewandt *g*	KCl angewandt *g*	Volumen HCl (1 : 1) *cc*	Cs_2SO_4 gefunden *g*	Differenzen als Cs_2SO_4 *g*
0,1674	—	35	0,0856	0,0026
0,1592	—	35	0,0807	0,0031
0,1280	0,5	35	0,0638	0,0035

Die Resultate ergaben grössere Fehler, als nach den vorhergehenden Löslichkeitsbestimmungen zu erwarten waren. Vielleicht werden Spuren des Niederschlags beim Auswaschen gelöst, und würde die Anwendung von chlorblei- und chlorhaltiger Salzsäure den Fehler verringern. Der letzte Versuch zeigt, dass selbst die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Kalium das Resultat nicht beeinflusst.

Man kann die Bestimmung des Cäsiums nach dieser Methode noch vereinfachen, wenn man den Niederschlag von Cäsiumbleitetrachlorid direct wägt. Das Salz ist bei 100° C. ganz beständig. Aus folgender Tabelle ergeben sich die Einzelheiten mehrerer solcher Bestimmungen. Die Niederschläge wurden vollständig mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen und auf Asbestfiltern bei 100° C. getrocknet.

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **4**, 341.

Cs_2PbCl_6 angewandt g	$PbCl_2$ angewandt g	KCl angewandt g	Volumen HCl cc	Cs_2PbCl_6 gefunden g	Cs_2PbCl_6 verloren g
0,2761	0,25	—	28 (1:1)	0,2650	0,0111
0,0878	1,0	0,5	52 (1:1)	0,0833	0,0035
0,1202	1,0	—	52 (1:1)	0,1071	0,0131
0,7558	0,1	—	28 (conc.)	0,7369	0,0189
0,2483	0,1	—	20 (conc.)	0,2359	0,0124

Die Resultate ergeben beträchtliche Verluste an Cäsium, die offenbar nicht allein von dem Volumen der Lösung abhängen, sondern wohl hauptsächlich beim Auswaschen eintreten, da ja die grösseren Mengen auch grössere Totalverluste aufweisen als kleinere Mengen.

Sind Cäsium und Rubidium zusammen in Lösung, so reisst der Niederschlag von Cäsiumbleitetrachlorid immer etwas Rubidiumsalz mit nieder, ausser wenn die Menge des letzteren sehr gering ist. Immerhin kann auch in einem solchen Niederschlage eine indirecte Bestimmung des Cäsiums vorgenommen werden, indem man den Niederschlag wägt und dann das Gesammtgewicht des Cäsium- und Rubidiumsulfats bestimmt. Es wurden zwei Versuche in dieser Richtung angestellt, bei denen ausser Rubidium noch Kalium, Natrium und Lithium in Lösung waren.

Cs_2PbCl_6 angewandt: A. 0,3561 *g* B. 0,1545 *g*.
Rb_2PbCl_6 « « 0,2845 « « 0,4101 «

Zu beiden Proben wurden je 0,15 *g* Chlorkalium und Chlornatrium, 0,25 *g* Lithiumcarbonat und 0,1 *g* Chlorblei hinzugefügt. Es wurde dann in kochender verdünnter Salzsäure gelöst, ungefähr das gleiche Volumen concentrirte Salzsäure hinzugesetzt und in die Lösung bis zum Erkalten Chlor eingeleitet.

Volumen der Lösung: A. 30 *cc* B. 50 *cc*.

Nach einigen Stunden wurden die Niederschläge auf Asbestfiltern in Gooch'schen Porzellantiegeln gesammelt, mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Cs_2PbCl_6 und Rb_2PbCl_6 gefunden: A. 0,5621 *g* B. 0,4538 *g*.

Die Niederschläge wurden auf den Filtern mit heissem Wasser behandelt, die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft, das Bleisulfat durch Filtration entfernt, die Filtrate zur Trockne verdampft, dann im Ammoniakstrom geglüht und die gemischten Sulfate gewogen.

Cs_2SO_4 und Rb_2SO_4 gefunden: A. 0,2826 *g* B. 0,2164 *g*.

Zur Berechnung der Resultate wurden folgende Formeln verwendet:

(P = Gewicht von $Cs_2PbCl_6 + Rb_2PbCl_6$)
(S = « « $Cs_2SO_4 + Rb_2SO_4$)
Gewicht von Cs $= 5{,}095\,S - 2{,}301\,P$
« « Rb $= 2{,}006\,P - 3{,}801\,S$.

Cäsium angewandt	A.	0,1381 *g*	B.	0,0599 *g*.
« gefunden	«	0,1464 «	«	0,0584 «
Fehler bei Cäsium	«	+ 0,0083 «	«	— 0,0015 «
Rubidium angewandt	«	0,0823 «	«	0,1186 «
« gefällt	«	0,0534 «	«	0,0876 «

Die Resultate zeigen, dass eine annähernde Bestimmung von Cäsium auf diesem Wege bei Gegenwart aller Alkalimetalle ausgeführt werden kann. Ein Theil des Rubidiums bleibt beim Kalium, und diese beiden Metalle können zusammen als Platinchloridverbindungen und dann indirect bestimmt werden.

Die beschriebene Methode ist gut anwendbar zur Darstellung von reinem Cäsium und Rubidium aus Naturproducten. Bei der folgenden, von dem Verfasser gegebenen Vorschrift ist vorausgesetzt, dass alle Alkalimetalle als Chloride in concentrirter wässriger Lösung vorhanden sind.

Es wird zu der Lösung ein gleiches Volumen concentrirte Salzsäure hinzugefügt und der entstehende Niederschlag von Chlorkalium und Chlornatrium entfernt. Die Lösung wird nun etwas verdünnt, um ein weiteres Ausscheiden dieser Chloride zu verhindern, dann eine Lösung von Bleichlorid, erhalten durch Kochen von Bleioxyd mit einem grossen Ueberschusse von Salzsäure, allmählich zugesetzt, während Chlor hindurchgeleitet wird, bis die Flüssigkeit erkaltet ist und bis ein weiterer Zusatz von Bleichlorid keinen gelben Niederschlag mehr hervorbringt. Wie aus den mitgetheilten Löslichkeitsbestimmungen hervorgeht, bleibt bei dieser Methode weniger als 1 *g* Rubidium und noch viel weniger Cäsium im Liter gelöst. Der Niederschlag ist gewöhnlich kaliumfrei. Um eine vollständige Reinigung des Cäsiums und Rubidiums herbeizuführen, wird der Niederschlag mit chlor- und bleichloridhaltiger Salzsäure ausgewaschen, dann wiederholt mit kleinen Portionen kochenden Wassers behandelt, bis er vollständig zersetzt ist, und die Lösung dem oben beschriebenen Verfahren nochmals unterworfen. Die nach der wiederholten Abscheidung erhaltenen Bleisalze werden mit heissem Wasser

zersetzt und das Filtrat zur Entfernung der Salzsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in heissem Wasser gelöst,[1]) das Blei durch Zusatz eines geringen Ueberschusses von Schwefelammonium ausgefällt und der Niederschlag abfiltrirt. Der nach dem Verdampfen des Filtrates nun verbleibende Rückstand besteht nur aus Cäsium-, Rubidium- und Ammoniumchlorid.

Die folgenden Angaben über die Trennung und Reindarstellung von Cäsium und Rubidium enthalten keine neuen Methoden, doch verdienen die von dem Verfasser gemachten Erfahrungen Berücksichtigung. Es wird angenommen, dass mehr Rubidinm als Cäsium in der Mischung vorhanden ist. Wäre Cäsium vorherrschend, so ist es vortheilhafter, dieses Metall durch eine einfache Modification des Verfahrens zuerst zu entfernen.

Die gemischten Chloride von Cäsium und Rubidium werden in mindestens 5 Theilen concentrirter Salpetersäure gelöst. Hierauf wird die Lösung verdampft und erhitzt, bis der Ueberschuss an Salpetersäure entfernt ist. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und so viel Oxalsäure hinzugefügt, als dem doppelten Gewichte der ursprünglichen Chloride entspricht. Das Ganze wird zur Trockne gebracht und der Rückstand im Platintiegel geglüht, bis die Oxalate vollständig in Carbonate übergeführt sind.[2]) Die Carbonate werden in Wasser gelöst; die filtrirte Lösung wird mit einer gemessenen Lösung von Weinsteinsäure genau neutralisirt, alsdann eine gleiche Menge Weinsteinsäure hinzugefügt und eingedampft, bis die Lösung heiss gesättigt ist.

Beim Erkalten scheidet sich saures weinsteinsaures Rubidiumoxyd ab, das mit wenig Wasser gewaschen und zwei- bis dreimal aus heiss gesättigter Lösung auf dieselbe Weise umkrystallisirt wird, bis es nicht mehr das Spectrum von Cäsium zeigt (Methode von O. D. Allen[3]). Die vereinigten Mutterlaugen vom sauren weinsteinsauren Rubidiumoxyd werden zur Trockne verdampft und im Platintiegel geglüht. Die Carbonate werden in Chloride übergeführt und zu ihrer Lösung in Salzsäure (1 : 1) eine Lösung von Antimontrichlorid in derselben Säure hinzugefügt,

---

[1]) Kein Antheil dieses Rückstandes darf in der Annahme, dass er Chlorblei sei, fortgeworfen werden, denn das Salz Cs_2PbCl_6 ist schwer löslich und gleicht dem Chlorblei.

[2]) Diese Methode, Alkalichloride in Carbonate überzuführen, stammt von J. L. Smith. American Journal of Science (Sill.) (2) **16**, 373.

[3]) American Journal of Science (Sill.) (2) **34**, 367.

so lange noch ein Niederschlag entsteht (R. Godeffroy[1]). Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit Salzsäure gewaschen. Um Spuren von Rubidium zu entfernen, wird der Niederschlag vollständig durch allmähliches Behandeln mit kleinen Mengen heissen Wassers zersetzt; dann wird Salzsäure und etwas Antimonchlorid hinzugesetzt, um die Fällung zu wiederholen. Der letzte Niederschlag wird mit Salzsäure ausgewaschen; er zeigt im Spectroskop gewöhnlich kein Rubidium mehr. Das Cäsiumantimonchlorid wird mit heissem Wasser zersetzt und Schwefelwasserstoff in die Lösung geleitet. Das Filtrat vom Schwefelantimon gibt beim Verdampfen reines Cäsiumchlorid. Die Filtrate des Antimonsalzes werden von Antimon befreit, zur Trockne verdampft und die Gemische von Cäsium- und Rubidiumchlorid, deren Quantität sehr gering sein wird, für weitere Reindarstellungen aufbewahrt.

Trennung des Thoriums von den seltenen Erden der Cer- und Yttriumgruppe durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium. L. M. Dennis und F. L. Kortright[2]) machten bei Untersuchungen über die seltenen Erden die Beobachtung, dass auf Zusatz einer Lösung von stickstoffwasserstoffsaurem Kalium (KN_3) zur neutralen Nitratlösung der Erden, welche aus dem Mineral Sipylit gewonnen war, ein weisser, flockiger Niederschlag entstand, während die bei weitem grössere Menge der Basen in Lösung blieb. Sowohl die ursprüngliche Lösung, als auch das Filtrat des durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium erhaltenen Niederschlags zeigten vor dem Spectroskop starke Erbium-Absorptionsbänder. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und in verdünnter Salpetersäure gelöst; diese Lösung zeigte keine Absorptionsbänder.

Um die Natur des Niederschlags festzustellen, wurden die Versuche mit grösseren Mengen Material wiederholt, wobei die Erden aus Monazit benutzt wurden.

Monazitsand aus Brasilien wurde so weit als möglich von beigemengtem Menaccanit durch Waschen in einer Goldwäscher-Pfanne befreit und dann mehrere Stunden lang mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Der Rückstand wurde portionenweise in geringen Mengen in Eiswasser gebracht und mehrere Stunden lang unter gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen. Die klare Flüssigkeit wurde dann abgezogen und die eiskalte Lösung auf einmal mit Oxalsäure gefällt. Die so erhaltenen

---

1) Diese Zeitschrift **13**, 170.
2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **6**, 35; von L. M. Dennis eingesandt.

Oxalate der seltenen Erden wurden durch Decantation mit heissem Wasser, das etwa 1 % Salzsäure enthielt, gewaschen, bis die Waschwasser beim Schütteln mit Schwefelcyankalium und Aether nur noch eine schwache Reaction auf Eisen gaben. Danach wurden die Oxalate in concentrirter Salpetersäure gelöst; der grösste Theil der überschüssigen Säure wurde abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung verdünnt und durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, bis er frei von Kalk war, und in Salzsäure gelöst. Hierauf leitete man vier Stunden lang Schwefelwasserstoff durch die heisse Lösung; dann entfernte man die Flamme, während der Strom von Schwefelwasserstoff die Nacht hindurch im Gange blieb. Der sehr geringe Niederschlag, welcher sich gebildet hatte, wurde durch Filtration entfernt, das Filtrat vom Schwefelwasserstoff durch Erwärmen befreit und die Erden abermals durch Oxalsäure gefällt. Dieser Niederschlag wurde, um ihn von den Spuren Eisen, die er noch enthielt, zu befreien, mit heissem, schwach salzsaurem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Die so gereinigten Oxyde wurden in Salpetersäure gelöst, der grösste Theil der überschüssigen Säure wurde durch Eindampfen entfernt, und die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit verdünntem Ammoniak nahezu neutralisirt.

Zu dieser Lösung wurde stickstoffwasserstoffsaures Kalium hinzugefügt, bis die Bildung eines Niederschlags aufhörte. Der weisse, gelatinöse Niederschlag setzt sich ganz leicht ab, wenn die Lösung der Erden vor Zusatz des stickstoffwasserstoffsauren Kaliums beträchtlich verdünnt ist, oder wenn ein schneller Luftstrom nach Zusatz des Fällungsmittels durch die Flüssigkeit getrieben wird. Der Niederschlag wurde durch Decantation mit Wasser ausgewaschen, bis er frei von Mutterlauge und Kaliumsalzen war; dann wurde er in Salzsäure gelöst und die Lösung durch Oxalsäure gefällt.

Eine Probe dieses Niederschlags, in Salpetersäure gelöst und zur Trockne verdampft, lieferte einen Rückstand, welcher bei der Prüfung in der Bunsen-Flamme vor dem Spectroskop keine Linien erkennen liess. Ausserdem zeigte die concentrirte neutrale Nitratlösung dieses Niederschlags keine Absorptionsbänder. Eine Probe dieser Lösung, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Bleidioxyd gekocht, blieb farblos, ein Beweis für die Abwesenheit irgend nachweisbarer Mengen von Cerium.

Nach diesen Versuchen erschien es wahrscheinlich, dass die durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium gefällte Erde Thorerde war. Um diese Vermuthung zu prüfen, wurden die aus einer Probe norwegischen Thorits gewonnenen Erden in Salpetersäure gelöst, Kalilauge im Ueberschuss hinzugefügt und 24 Stunden lang durch die Flüssigkeit, welche den suspendirten Niederschlag enthielt, Chlor geleitet. Der dann noch verbleibende Niederschlag wurde nunmehr abfiltrirt, völlig ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, die Lösung durch reine Oxalsäure gefällt, und der Niederschlag wiederum sorgfältig ausgewaschen. Zu der nahezu neutralen Nitratlösung, die aus diesem Oxalat dargestellt war, wurde stickstoffwasserstoffsaures Kalium im Ueberschuss hinzugefügt; es entstand ein voluminöser, gelatinöser, weisser Niederschlag. Auf Zusatz von Ammoniak zum Filtrate dieses Niederschlags ergab sich nach einigen Stunden nur eine sehr geringe Fällung.

Das Aequivalent der Erde, welche durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium aus den Monazit-Erden gefällt war, wurde hierauf annähernd bestimmt durch Umwandlung der Erde in Oxalat, Trocknen desselben bei 100° C., Wägen, Glühen bis zu constantem Gewicht und Wägen des resultirenden Oxyds. Wenn man für das bei 100° C. getrocknete Oxalat die Zusammensetzung $Th(C_2O_4)_2 . 2 H_2O$ annimmt, so ergaben drei Bestimmungen Th = 232,1, 232,7 und 232,4 (O = 16), welche Resultate recht gut mit der von Ostwald als wahrscheinlichst angenommenen Zahl übereinstimmen, nämlich Th = 232,4.

Ueber die Vollständigkeit der Trennung von den anderen Erden und über die Zusammensetzung des Niederschlags wollen die Verfasser noch weitere Untersuchungen anstellen. Nach den bisherigen Versuchen scheint der Niederschlag das Hydroxyd des Thoriums $Th(OH)_4$ zu sein.

Die Stickstoffwasserstoffsäure wurde nach der Methode von Wilhelm Wislicenus[1]) dargestellt, wobei der benutzte Apparat eine Modification des von Hopkins[2]) vorgeschlagenen war. Ein am Boden geschlossener Eisenblechcylinder von 12 *cm* Höhe und 8 *cm* Durchmesser wird in einen grossen Cylinder von 15 *cm* Höhe und 18 *cm* Durchmesser eingesetzt, wobei der letztere wie ein Luftbad wirkt. Der innere Cylinder ragt ein kurzes Stück über den Rand des grossen Cylinders empor und ist mit einem dichtschliessenden Eisendeckel versehen. In diesem Deckel

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **25**, 2084.

2) Science **22**, 1.

befinden sich drei Oeffnungen, eine zur Einleitung des Ammoniaks oder Stickoxyduls, die zweite für die entweichenden Gase und die dritte für das Thermometer. Etwa 25 *g* metallisches Natrium werden in eine kleine Eisenschale gebracht, und diese wird dann in den inneren Cylinder gestellt. Dann wird trockenes Ammoniakgas eingeleitet und das Bad durch einen Bunsen-Brenner, der unter den äusseren Cylinder gestellt wird, bis auf eine Temperatur von wenig über 300° C. erhitzt. Wenn sich das geschmolzene Natrium in das Amid verwandelt hat, wird die Temperatur bis auf 200—230° C. ermässigt und Stickoxydul zugeleitet. Das stickstoffwasserstoffsaure Natrium wird hierauf in Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die Stickstoffwasserstoffsäure in Wasser überdestillirt. Die wässrige Lösung der Säure wird dann zu einer Lösung von Kaliumcarbonat bis zur ganz stark sauren Reaction hinzugefügt. Diese Lösung diente zur Hervorrufung der Fällung.

Zur Bestimmung der fremden Metalle in Handelskupfern bedient sich W. Hampe[1] des folgenden Verfahrens, welches weit schneller zum Ziele führt, als das früher[2] von demselben angegebene.

Es werden 25 *g* Kupfer in einem grossen Becherglase mit einem Gemisch von 200 *cc* Wasser, 100 *cc* reiner concentrirter Schwefelsäure und 45—46 *cc* Salpetersäure von 1,21 specifischem Gewichte übergossen. Die Menge der letzteren ist so berechnet, dass sie nur wenig mehr (1,5 — 2,5 *cc*) beträgt, als die Oxydation der 25 *g* Kupfer nach der Gleichung $3\,Cu + 2\,HNO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,CuSO_4 + 4\,H_2O + 2\,NO$ erfordert. Von der Schwefelsäure dagegen ist ein erheblicher Ueberschuss genommen, damit bei der später stattfindenden Verdünnung auf 2 *l* eine Ausscheidung von basischen Wismuth- und Antimonsalzen nicht stattfinden kann. Das gut bedeckte Becherglas wird warm gestellt; es geht dann die Lösung des Kupfers in dem Säuregemisch leicht und glatt von Statten. Ist alles Kupfer verschwunden, so setzt man zu der Lösung noch circa 200 *cc* Wasser, um ein Auskrystallisiren von Kupfervitriol beim Erkalten zu vermeiden. Hätte man gleich anfangs die Säure so weit verdünnt, so würde die Lösung langsamer erfolgt sein. In den meisten Fällen ist die Lösung völlig klar; nur wenn das Kupfer Blei oder die von Säuren unzersetzbaren Antimoniate des Kupferoxyduls, respective Wismuthoxyds enthält, erscheint die Flüssigkeit trübe. Der

---

[1] Chemiker-Zeitung **17**, 1691; vom Verfasser eingesandt.

[2] Diese Zeitschrift **13**, 176.

aus Bleisulfat und eventuell jenen Salzen bestehende Rückstand muss dann abfiltrirt und für sich untersucht werden. Die erhaltene klare Lösung, respective das Filtrat erwärmt man mässig (auf etwa 40 ° C.) und leitet einen raschen Strom von schwefliger Säure hindurch. Diese reducirt zunächst die unzersetzt gebliebene Salpetersäure. Da deren Menge nur gering ist, so erfordert ihre Zerstörung auch nur kurze Zeit (circa 30 Minuten). In der Kälte oder nahe der Siedehitze dauert die Reduction länger. Sobald keine rothen Dämpfe mehr entweichen, ist alle Salpetersäure verschwunden. Man setzt das Einleiten von schwefliger Säure fort, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Sie trübt sich jetzt durch ausgefälltes metallisches Silber, wenn dieses im Kupfer enthalten war. Wird eine Silberbestimmung nicht beabsichtigt, so spült man Flüssigkeit sammt Niederschlag in einen Zweiliterkolben und verfährt damit, wie unten näher beschrieben ist.

Will man das Silber bestimmen, so lässt sich dies nicht durch einfaches Abfiltriren und Auswägen des entstandenen Niederschlags bewerkstelligen, weil die Fällung selbst dann keine absolut vollständige ist, wenn man die Flüssigkeit längere Zeit warm stellt, nochmals mit schwefliger Säure sättigt und aufkocht. Das Filtrat von dem auf diese Weise abgeschiedenen Silber gibt mit einem Tropfen Salzsäure bei längerem Stehen noch eine leichte Trübung von Chlorsilber. Um nicht zwei Filtrationen nöthig zu haben, versetzt man die Flüssigkeit nach dem Abdunsten der Hauptmenge der schwefligen Säure mit 1—2 Tropfen Salzsäure und filtrirt nach 24 Stunden in einen Zweiliterkolben durch ein kleines Filter. Letzteres bringt man mit dem darauf befindlichen Gemenge von Silber und Chlorsilber in ein Schälchen und behandelt unter guter Bedeckung desselben mit rauchender Salpetersäure. Nachdem das Papier zerstört ist, verdampft man die Salpetersäure fast vollständig, nimmt mit Wasser auf und fällt mit etwas Salzsäure. Das Chlorsilber wird abfiltrirt und gewogen. Mehrere auf diese Weise ausgeführte Silberbestimmungen zeigten gute Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der trockenen Probe.

Die entweder direct, ohne Rücksicht auf das Silber, oder nach Abscheidung des letzteren in die Zweiliterflasche gebrachte Flüssigkeit wird jetzt in der Kälte zur Fällung des Kupfers mit chemisch reinem Rhodankalium versetzt, während man einen raschen Strom schwefliger Säure hindurchleitet. Das Rhodankalium darf nicht im Ueberschusse angewendet werden, lieber kann man ein wenig Kupfer in Lösung lassen,

a dieses die weitere Analyse nicht erschwert. Man bedient sich zur 'ällung einer Rhodankaliumlösung bekannten Gehaltes. Ihre Stärke immt man zweckmässig so, dass etwa 500 *cc* der Lösung 25 *g* Kupfer u fällen vermögen, und bestimmt den Gehalt durch Titration mit Silberısung. Die Lösung wird allmählich, in der berechneten Menge, der upferlösung zugesetzt. Man unterbricht das Einleiten von schwefliger äure erst, wenn die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich danach iecht. Nunmehr wird das Einleitungsrohr entfernt, in den Zweiliterolben abgespült und dieser bis zur Marke aufgefüllt. Durch Schütteln en Inhalt der Flasche gleichmässig mischen zu wollen, empfiehlt sich icht, da hierbei die schweflige Säure leicht Flüssigkeit zwischen Stöpsel nd Glaswandungen hinaustreibt, wenn ersterer nicht völlig dicht eineschliffen ist. Besser giesst man den Inhalt der Zweiliterflasche in in trockenes Becherglas und bewirkt eine völlige Mischung durch wiederoltes Umgiessen. Dann lässt man den Niederschlag sich ein wenig abetzen und filtrirt nun durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. 'on dem Filtrate misst man ein bestimmtes Volumen (etwa 1800 *cc*) ab, erdunstet daraus die schweflige Säure und fällt dann mit Schwefelasserstoff unter Beobachtung der bei Gegenwart von Arsen gebotenen 'orsichtsmaassregeln. Die Trennung der Metalle der Schwefelwasseroffgruppe erfolgt nach bekannten Methoden und braucht deshalb hier icht weiter erläutert zu werden. Gleiches gilt von der Bestimmung es Eisens, Nickels etc. Nur sei erwähnt, dass es zweckmässig ist, vor er Fällung mit Ammoniak und Schwefelammonium aus dem Filtrate om Schwefelwasserstoffniederschlage erst den grossen Ueberschuss an eier Schwefelsäure durch Abdampfen zu entfernen.

Für die Berechnung der Analyse muss man das Volumen kennen, 'elches das Kupferrhodanür in der Zweiliterflasche einnimmt. Das specifische ewicht desselben ergab sich im Mittel von vier Bestimmungen zu 2,999. Iithin hat das Kupferrhodanür ein Molecularvolumen von $\frac{242,28}{2,999} = 80,787$. Es nimmt also das Rhodanür von 25 *g* Kupfer einen Raum von 15,983 *cc* in. Somit beträgt das Volumen der Flüssigkeit in dem Zweiliterolben $2000 - 15,983 = 1984,017$ *cc*. Wird das abgemessene und ur Analyse verwendete Flüssigkeitsquantum mit A bezeichnet, so entpricht demselben ein Kupferquantum von $\frac{25\,A}{1984,017}\,g$. Oder wurden n A *cc* Flüssigkeit gefunden a *g* Arsen, a_1 *g* Antimon etc., so enthält die Einwage 25 *g* Kupfer an Arsen $\frac{1984,017\,a}{A}\,g$, an Antimon $\frac{1984,017\,a_1}{A}\,g$ etc.

Zur Prüfung der Methode wurde dieselbe zunächst auf ein sehr reines Paschkoffkupfer angewendet und nach Feststellung der in ihm enthaltenen sehr geringfügigen Beimengungen ein bestimmtes Quantum desselben zusammen mit genau bekannten Mengen von Antimon, Arsen, Zinn und Wismuth der Analyse unterworfen.

Die hierbei erzielten gut übereinstimmenden Zahlen beweisen die Richtigkeit des Verfahrens. Mit Hülfe desselben können in etwa 8 Tagen die metallischen Beimengungen eines Kupfers bestimmt werden, während nach der früheren Methode 5—6 Wochen hierzu erforderlich waren. — Wenn so reine Kupfer vorliegen, dass eine Einwage von 25 *g* zu einer genügend scharfen Bestimmung der fremden Metalle nicht ausreicht, so verarbeitet man zwei oder mehr Einwagen à 25 *g* gesondert bis zur Fällung mit Schwefelwasserstoff. Diese und die weiteren Manipulationen werden dann mit den vereinigten Lösungen vorgenommen. Die Bestimmung des Sauerstoffs und Schwefels erfolgt in besonderen Portionen nach den früher beschriebenen Verfahren.

Ueber den Nachweis von Arsen in Tapeten, Teppichen, Geweben etc. in Schweden. Nach schwedischem Gesetz (Königliche Verordnung vom 10. April 1885) sind im Handel die folgenden Waaren verboten: Tapeten, Rouleaux, Fenster-Jalousien, künstliche Blumen und andere Waaren, welche in Wasserfarbe (mit Leim, Gummi, Stärke, Dextrin, Eiweiss und dergleichen) mit arsenhaltigen Farbstoffen gedruckt oder gemalt sind, wenn aus 200 *qcm* oder weniger der Waare ein schwarzer oder schwarzbrauner, wenigstens theilweise undurchsichtiger Arsenspiegel erhalten werden kann. Nach den Vorschriften der Verordnung soll der Arsenspiegel durch Reduction von Schwefelarsen mit Cyankalium und kohlensaurem Natron dargestellt werden und die Reductionsröhre einen inneren Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ bis 2 *mm* haben.

Dasselbe Verbot gilt auch für Zeuge, Gewebe, Garne, Lampenschirme, Siegellack, Oblaten, Stearinkerzen und andere Kerzen, sofern bei Geweben und Lampenschirmen 100 *qcm* und von den anderen Waaren 21 *g* oder weniger einen, wie oben erläuterten, Arsenspiegel liefern.

Nach der Verordnung ist in dem Attest über den Arsengehalt der Waare das zur Untersuchung angewandte Gewicht oder Flächenmaass derselben anzuführen, und es ist von der untersuchten Waarenprobe ein Stück von wenigstens 500 *qcm*, auf welchem sämmtliche vorkommende Farben vertreten sind, nebst dem erhaltenen Arsenspiegel beizufügen. Das Röhrchen, welches den Arsenspiegel enthält, soll an beiden

Enden zugeschmolzen sein. Sowohl die Waarenprobe, als auch der Arsenspiegel sind mit Siegel an dem Atteste zu befestigen oder an einem Papier, welches den Namen des Untersuchers und eine Nummer trägt, auf welche in dem Atteste Bezug genommen ist.

Die Ausführung der Arsenuntersuchungen erfolgt nach einer Vereinbarung der schwedischen Handelschemiker [1]) in folgender Weise: Ein Kolben von ungefähr 300 *cc* Inhalt ist durch eine zweimal rechtwinklig, erst aufwärts, dann abwärts gebogene 50 *cc*-Pipette mit einer offenen Vorlage verbunden. Die letztere fasst ungefähr 100 *cc* und ist zur Hälfte mit Wasser gefüllt, in welches die Spitze der Pipette etwas eintaucht. Man bringt die Probe in den Kolben, versetzt mit 2 *g* arsenfreiem Ferrosulfat und übergiesst mit 50—80 *cc* arsenfreier concentrirter Salzsäure von 1,18—1,19 specifischem Gewicht. Bei Bronzefarben oder sonstigen metallischen Stoffen sind weiter 2—3 *g* arsenfreies Eisenchlorid zuzufügen. Man erhitzt den Kolben und erhält die Salzsäure so lange im Sieden, als sich die Pipette noch mit den Händen anfassen lässt. Das erhaltene Destillat versetzt man mit 50 *cc* gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser, oder man verdünnt es mit 50 *cc* Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein. Das ausgeschiedene Schwefelarsen wird nach 12stündigem Stehen auf ein kleines Filter abfiltrirt, mit Wasser auf saure Reaction ausgewaschen und alsdann in 5 *cc* verdünntem Ammoniak (1 Volumen Ammoniak von 0,96 specifischem Gewicht und 1 Volumen Wasser) gelöst. Die Lösung wird nach Zusatz von 0,02 *g* kohlensaurem Natron auf einem Uhrglase zur Trockne verdampft, der Rückstand mit etwa 0,3 *g* einer Mischung von trockenem kohlensauren Natron und Cyankalium zusammengerieben und in einer (arsenfreien) Kugelröhre in bekannter Weise im Kohlensäurestrome reducirt.

Die Kugelröhre ist so beschaffen, dass an die Kugel von etwa 2 *cm* Durchmesser sich direct der enge Rohrtheil, in welchem der Arsenspiegel sich abscheiden soll, anschliesst.

Zum Nachweis und zur Abscheidung des Arsens bei Gegenwart von Antimon und Zinn. O. Koehler [2]) hat gezeigt, dass nur das Arsen gefällt wird, wenn Schwefelwasserstoff auf die heisse und stark salzsaure Lösung von Arsen- und Antimontrichlorid einwirkt.

---

[1]) Kemiska Notiser **2**, 56.
[2]) Diese Zeitschrift **29**, 192.

In ähnlicher Weise bewirkt F. Neher[1]) die Bestimmung und die Trennung des Arsens vom Antimon und einigen anderen Metallen, indem er die Lösung, welche das Arsen in Form von Arsensäure enthält, mit zwei Volumen starker Salzsäure von 1,20 specifischem Gewicht versetzt und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Die Anwendung dieser Behandlungsweisen zum qualitativen Nachweis des Arsens ist jedoch erschwert, wenn die abgeschiedenen Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns unter Anwendung eines Oxydationsmittels gelöst werden, da sich dann beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Abscheidung von freiem Schwefel bildet. Für solche Fälle empfehlen F. A. Gooch und B. Hodge[2]) das Arsen durch Destillation mit concentrirter Salzsäure in Gegenwart von Jodkalium zu verflüchtigen. Mit Hülfe dieser Reaction, welche Gooch und E. W. Danner[3]) bereits zur quantitativen Trennung von Arsen und Antimon benutzt haben, gelingt der Nachweis kleiner Mengen von Arsen neben Antimon und Zinn sehr rasch.

Der von den Verfassern benutzte Apparat besteht aus einem Kolben von 25 *cc* Inhalt, der durch einen Kautschukstopfen mit einem Pipettenrohr verbunden ist; letzteres ist am unteren Ende ausgezogen und taucht in ein Probirrohr, welches von einer zum Theil mit Wasser gefüllten Flasche gestützt und gekühlt wird. Das Pipettenrohr ist weit genug[4]), um einer Blasenbildung in demselben vorzubeugen, und die Kugel ist genügend gross[5]), um die Flüssigkeit aufzunehmen, welche durch zufälliges Abkühlen während der Destillation momentan zurückgetrieben werden kann.

Das Arsen wurde in Form von Arsensäure, welche zugleich mit 3 *g* Jodkalium in 5 *cc* Wasser gelöst war, in den Kolben gebracht und ein gleiches Volumen concentrirter Salzsäure von 1,20 specifischem Gewicht hinzugefügt. Die Destillation wurde bis nahezu zur Trockne fortgesetzt und das Destillat in 10 *cc* einer Mischung von starker Salzsäure und Wasser (1 : 1) aufgefangen. Das in das Destillat übergegangene Jod wurde durch Zusatz einer Lösung von Zinnchlorür in mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salzsäure von der angegebenen

---

[1]) Diese Zeitschrift **32**, 45.
[2]) Zeitschrift für anorganische Chemie **6**, 268.
[3]) Diese Zeitschrift **32**, 473.
[4]) 0,7 *cm* Durchmesser.
[5]) Etwa 20 *cc* Inhalt.

Concentration entfärbt und das vorhandene Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt.

Der Rückstand im Kolben wurde mit 10 *cc* starker Salzsäure übergossen und die Destillation wiederholt; das Destillat fing man nunmehr in 10 *cc* Wasser auf, damit der schliessliche Säuregehalt der Flüssigkeit einer halb concentrirten Säure entsprach und dieselbe somit nach dem Entfärben durch Zinnchlorür für die Arsenprobe mit Schwefelwasserstoff unmittelbar geeignet war. In gleicher Weise wurde der Rückstand mehrere Male behandelt, bis in dem Destillate kein Arsen mehr vorhanden war.

Nach den mitgetheilten Versuchen gelingt in dieser Weise der Nachweis von 0,0001 *g* Arsen bei Gegenwart von etwa 0,4—0,5 *g* Antimon oder Zinn. Eine einzige Destillation scheint zu genügen, um 0,003 *g* Arsen in das Destillat überzuführen, während die Verflüchtigung von 0,01 *g* Arsen vier auf einander folgende Destillationen mit je 10 *cc* starker Salzsäure erfordert und auch grössere Arsenmengen durch genügend oft wiederholte Destillationen entfernt werden können. Bleibt nach der ersten Destillation nur ganz wenig Jod zurück, so kann man auch zum Ziele gelangen durch Auflösen des Rückstandes in halbverdünnter Salzsäure, Entfärben des Jods mit genau der erforderlichen Menge schwefliger Säure oder Natriumthiosulfat und Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Antimon kann zwar bei der Behandlung theilweise mit in das Destillat übergehen, besonders wenn viel vorhanden ist, doch bleibt dasselbe bei vorsichtig geleiteter Destillation auch dann noch in dem Rückstande nachweisbar, wenn dessen ursprüngliche Menge nicht mehr wie 0,0001 *g* beträgt. Bei grossen Antimonmengen kann das Auftreten der rothbraunen Dämpfe von Antimontrijodid in dem Destillationsrohr als Anzeichen dafür dienen, dass die Concentration nicht weiter fortzusetzen ist.

Ebenso wie Antimon kann auch Zinn in das Destillat übergehen, doch bleibt nach den Verfassern stets eine zum Nachweis genügende Menge zurück.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in Sulfiden, sowie über die gleichzeitige Ermittelung ihres Arsengehaltes. P. Jannasch[1]) hat die früher von ihm vorgeschlagene Methode, nach welcher die Sulfide

---

[1]) Zeitschrift für anorgan. Chemie **6**, 303.

durch Glühen im Sauerstoffstrome aufgeschlossen werden,[1]) vereinfacht und in einer Weise erweitert, dass bei arsenhaltigen Sulfiden neben der Bestimmung des Schwefels zugleich die Ermittelung des Arsengehaltes möglich ist.

Jannasch bewirkt die Zersetzung der Sulfide in einem Gefässe, welches in etwas anderen Dimensionen schon früher von ihm und W. Remmler[2]) benutzt worden ist. Das Gefäss[3]) fasst, exclusive Ansatzröhren, 18—20 *cc*, das Einfüllrohr hat eine Länge von etwa 10 *cm* bei 10—11 *mm* im Lichten, während das eingeschliffene Eintauchrohr 17,5 *cm* lang, an der Schliffstelle 9—8 und am Ende 7,5 *mm* weit ist.

Dem Gefässe wird einerseits aus einem Sauerstoffgasometer getrockneter und gereinigter Sauerstoff zugeführt, während dasselbe andererseits durch das Eintauchrohr mit einer doppelt tubulirten Absorptionskugel in Verbindung steht. Auf diese folgen eine oder zwei Peligot'sche Röhren und als Abschluss ein Erlenmeyer'scher Kolben von 900—1000 *cc* Inhalt; der letztere ist mit einem Uhrglase bedeckt, durch dessen Durchbohrung eine zweimal rechtwinklig gebogene Röhre bis nahe zum Boden führt. Ein grosser Rauminhalt des Endgefässes ist nicht ohne Bedeutung, indem dadurch die dampfenden Zersetzungsproducte von der Absorptionsflüssigkeit bequem zurückgehalten werden.

Zur Analyse nimmt man nicht mehr als 0,6 bis höchstens 0,75 *g* recht feines Pulver und schüttet dasselbe ohne Benutzung eines Einfülltrichters direct in das Rohr. Die Art, die Stärke, sowie die Dauer der Erhitzung richtet sich ganz nach der mehr oder weniger leichten Oxydationsfähigkeit und Zersetzlichkeit des zu oxydirenden Sulfids. Durchschnittlich erledigt sich die ganze Reaction in allerkürzester Zeit, und es ist selten nöthig, das Glühen länger als eine halbe Stunde fortzusetzen. Nach Ansicht des Verfassers wird sich der beschriebene Apparat auch äusserst vortheilhaft anwenden lassen in Fällen, wo bei gleichzeitigem Vorhandensein von Kalk- und Barytverbindungen gewisse Mengen des Schwefels in nicht flüchtiger Sulfatform zurückgehalten werden, indem man solche Producte nachträglich in einem mit Ammoniumcarbonat beladenen Luftstrome weitergläht und so den Rest an Schwefelsäure als Ammoniumsulfat übertreibt.

[1]) Diese Zeitschrift **33**, 217.
[2]) Diese Zeitschrift **33**, 75.
[3]) Derartige Apparate fertigt die Firma Desaga in Heidelberg.

Diese Anschauung von Jannasch ist jedenfalls nicht zutreffend. da Baryumsulfat und Calciumsulfat sich weder in einem mit Ammoniumcarbonat beladenen Luftstrome, noch, gemischt mit Ammoniumcarbonat, geglüht irgend wesentlich, geschweige denn vollständig zersetzen werden. Will man in dem von Jannasch angedeuteten Falle, dass neben Sulfiden Sulfate von Baryum und Calcium vorliegen oder sich gebildet haben können, den Gesammtgehalt an Schwefel feststellen, so wird die Anwendung der Schmelzmethode, Zusammenschmelzen des Erzes mit Soda und Salpeter, das Beste und Einfachste sein und bleiben.

Hz. u. W.

Liegen arsenhaltige Sulfide vor, so wird nach Jannasch, nachdem die Zersetzung im Sauerstoffstrome beendet ist, der Sauerstoffgasometer nebst Trockenflasche mit einem Salzsäuregas-Entwickler und einer mit Schutzrohr und Chlorcalciumröhre versehenen Schwefelsäure-Trockenflasche vertauscht. Bei der Analyse des Arsenkieses wird die Absorptionskugel mit 3 procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung gefüllt, der man 5 *cc* concentrirte Salpetersäure[1]) hinzufügt; für die Peligot'sche Röhre und den Erlenmeyer'schen Kolben verdünnt man das betreffende Gemisch mit dem gleichen Volumen Wasser. Zunächst erfolgt die Oxydation im Sauerstoffstrome. Das Erhitzen bewirkt man mit einem Spaltbrenner, dessen Flamme die Gesammtfläche des Hauptgefässes umspült. Man erhitzt anfangs nur gelinde, da sich schon hierbei der Beginn der Oxydation durch Selbsterglühen des Pulvers bemerklich macht und danach freiwillig fortsetzt. Erst nach einiger Zeit steigert man die Hitze. Gleichzeitig mit den Sauerstoffverbindungen des Schwefels sublimirt ein Theil des Arsens[2]) als arsenige Säure über, welche man mit einer gewöhnlichen Flamme bis in den abwärts führenden Theil des Gefässes übertreibt. Hat man lange und stark genug im Sauerstoffstrome erhitzt, so lässt man allmählich erkalten und nimmt nun die Behandlung des Rückstands in einem getrockneten und erhitzten Salzsäurestrome vor. Versuche das Arsen vollständig im Sauerstoffstrome überzutreiben, waren erfolglos; als unbrauchbar erwies sich auch ein vorsichtiges Erhitzen des Rückstands im trocknen Salzsäurestrom mit freier Flamme, da hierbei Eisenchlorid überdestillirte. Da-

---

[1]) Bei den arsenfreien Sulfiden fällt dieser Zusatz von Salpetersäure selbstverständlich weg.

[2]) Bei zu lebhafter Hitze im Anfang mengt sich dem Sublimat eine Spur gelbes Arsensulfid bei, welches aber später durch Wasserstoffsuperoxyd völlig oxydirt wird.

gegen führte das Erhitzen im Wasserbade zum Ziele. Zu diesem Zwecke wird das Zersetzungsgefäss in eine mit Wasser gefüllte, tiefe Porzellanschale eingetaucht, worauf man bei Kochhitze $1^1/_2$—2 Stunden einen lebhaften Salzsäurestrom über die Substanz leitet. Diese Zeit genügt sicher, um alles Arsen als Arsenchlorür auszutreiben.

Nach Beendigung der Salzsäuredestillation verdampft man die Vorlageflüssigkeiten in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen (20—25 *cc*) ein, wobei man ab und zu der verdampfenden Flüssigkeit kleine Mengen von concentrirter Salpetersäure hinzufügt, um etwaige Verflüchtigungen von Arsen zu vermeiden. Die so erhaltene Flüssigkeit wird hierauf in einem Becherglase auf circa 200 *cc* verdünnt und in kochender Lösung mit einer ebenfalls kochenden, berechneten Baryumchloridmenge gefällt. Der erhaltene Niederschlag darf erst nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt werden. Die gleichzeitige Gegenwart von Salzsäure und Salpetersäure in der Flüssigkeit beeinträchtigt die Genauigkeit der Bestimmung in keiner Weise; vor allem muss aber der erforderliche Ueberschuss an freier Säure vorhanden sein, um sicher alles Arsen in Lösung zu erhalten. Die Schwefelsäure kann auch in der ursprünglichen, aber genügend verdünnten Gesammtflüssigkeit direct gefällt werden. Diese Fällung muss aber lange stehen gelassen werden. weil sonst etwas Baryumsulfat gelöst bleibt. In dem Filtrate ist der geringe Ueberschuss an Baryumsalz mit einem gleichfalls möglichst geringen Ueberschuss an verdünnter Schwefelsäure zu entfernen, ehe man unter den vorher erwähnten Bedingungen die Flüssigkeit von Neuem in einer Porzellanschale auf ein kleines Volumen zur Fällung der Arsensäure einengt. Hat sich hierbei etwas Kieselsäure abgeschieden, so verdünnt man zunächst mit möglichst wenig Wasser und filtrirt dieselbe ab. Die sodann deutlich ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit wird schliesslich kalt mit einer ebenfalls berechneten Menge von Magnesiumchlorid gefällt und der Niederschlag in bekannter Weise bestimmt. Tritt bei dem Uebersättigen der sauren Flüssigkeit mit Ammoniak ein Niederschlag von Thonerdehydrat auf, so ist dessen Entfernung durch Filtration nicht zulässig, da er arsenhaltig sein kann; es ist vielmehr anzurathen, von Neuem in Salzsäure zu lösen und die Arsenfällung bei Gegenwart von etwas Citronensäure (circa 0,5 *g*) vorzunehmen. Da sich dem Arsenniederschlage leicht basische Magnesiumverbindungen beimischen können, so ist bei zu hohen Resultaten das

Magnesiumpyroarseniat wieder in Salzsäure zu lösen und die Fällung des Arsens mit überschüssigem Ammoniak unter Zusatz von höchstens 3 Tropfen Magnesiumchloridlösung zu wiederholen.

Den im Oxydationsgefässe verbleibenden, nicht flüchtigen Rückstand von Eisenoxyd und Gangart, welcher sich bei den Versuchen des Verfassers stets als frei von Arsen erwies, löst man am zweckmässigsten im Apparate selbst durch Zufügen von concentrirter Salzsäure und fortgesetztes Erwärmen im kochenden Wasserbade. Die Bestimmung des Eisens und sonstiger Metalle erfolgt nach bekannten Methoden.

Die im Vorstehenden beschriebene Methode bietet in vielen Fällen erhebliche Vortheile gegenüber der Oxydation im Porzellanschiffchen. Die Benutzung des letzteren ist dagegen bei leicht zersetzlichen Sulfiden, wie Realgar, Antimonit etc. vorzuziehen. In solchen Fällen verwendet Jannasch ein 30—35 *cm* langes, dünnwandiges Kaliglasrohr, an dessen Ende ein engeres Rohr stumpfwinklig angesetzt und in einem Abstande von etwa 5 *cm* mit einem 15—16 *cm* langen Einschliffrohr versehen ist. Auch hier kann die Erhitzung der Substanz im Porzellan- oder Platinschiffchen mit einem einfachen Flachbrenner vorgenommen werden; desgleichen bleibt die Anordnung der mit Wasserstoffsuperoxyd beschickten Absorptionsapparate dieselbe. Kleine Mengen sich mitverflüchtigender Oxyde, wie Antimonoxyd und Zinkoxyd, lassen sich nun in dem Rohre besser zurückhalten, indem man den Raum unmittelbar vor der Biegung mit einer kurzen Schicht von Kaliglasstückchen ausfüllt.

Für die Schwefelbestimmungen in bleihaltigen Sulfiden sind wieder besondere Einrichtungen zu treffen, über welche der Verfasser spätere Mittheilungen in Aussicht stellt.

Eine Reaction auf Kohlenoxydgas hat Berthelot[1]) beobachtet. Kohlenoxydgas reducirt ammoniakalische Silberlösung. Man bereitet die letztere, indem man zu einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tropfenweise verdünntes Ammoniak fügt, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich eben wieder vollständig gelöst hat. Wenn man in diese Lösung einige Blasen von Kohlenoxydgas einleitet, zeigt sich in der Kälte eine Braunfärbung; bei dem Aufkochen bildet sich ein reichlicher schwarzer Niederschlag. Die Reaction tritt auch mit einer wässrigen Lösung von Kohlenoxydgas ein. Sie ist äusserst empfindlich und vollzieht sich auch in Gegenwart einer grossen Menge

---

[1]) Compt. rend. **112**, 597.

von Luft. Die Reaction kann demnach dazu dienen, um in einem Gasgemenge das Vorhandensein einer Spur von Kohlenoxydgas nachzuweisen, vorausgesetzt, dass kein anderer reducirender Körper zugegen ist.

Die Reaction ist um so beachtenswerther, als die ameisensauren Salze der Alkalien bekanntlich ammoniakalische Silberlösung nicht reduciren. Ebenso wenig bewirkt reines Wasserstoffgas eine Reduction, sofern es sorgfältig mittelst einer Lösung von Kaliumpermanganat gewaschen wurde.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **P. Dobriner**.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zum Nachweis von Rhodanverbindungen und Senfölen versetzt G. Colasanti[1]) eine sehr verdünnte Lösung derselben mit einigen Tropfen einer 20procentigen alkoholischen Lösnng von Naphtol. Fügt man hierauf, ohne zu schütteln, das doppelte Volum concentrirte Schwefelsäure hinzu, so bildet sich an der Berührungsstelle ein smaragdgrüner Ring. Beim Schütteln nimmt die Flüssigkeit eine violette Färbung an, und nach dem Erkalten scheidet sich eine krystallinische Masse aus, nach Ansicht des Verfassers wahrscheinlich α-Naphtolsulfosäuren. Diese Reaction gilt auch für die Isothiocyansäure selbst. Da nach Untersuchungen des Verfassers und Gscheidlen's[2]) diese Säure im normalen menschlichen Urin vorkommt, so lässt sich der Nachweis auf obige Weise bewirken. Bei der analogen Reaction mit concentrirter Schwefelsäure und Thymol wird eine Rothfärbung erhalten; diese ist aber nur für die Rhodanwasserstoffsäure charakteristisch, dagegen nicht für die Isothiocyansäure $C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup S}{\diagdown NH}$.

Ein anderer Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure beruht auf ihrer Reductionsfähigkeit. Eine Lösung von Goldchlorid (1 : 100 oder 1 : 10000) mit einer Lösung von Natriumcarbonat und alsdann mit gelösten Rhodan-

---

1) Bull. de la soc. chim. de Paris **10**, 330 u. 331.

2) Pflüger's Archiv **14**, 401.

verbindungen versetzt, bewirkt eine Abscheidung von reducirtem Gold. Bei verdünnten Lösungen ist Erwärmen erforderlich. Zum Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure im Urin lässt sich die Reaction nicht benutzen.

Die specifische Drehung des Glykogens hat Huppert[1]) zu

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{\alpha_1} \cdot \frac{12}{11} \cdot 52,5$$

ermittelt. In der Formel bedeutet α den Drehungswinkel der Glykogenlösung, α_1 den Drehungswinkel des durch Inversion aus dem Glykogen erhaltenen Traubenzuckers bei derselben Rohrlänge und ohne Aenderung der Concentration.

Die obige Formel ergibt sich aus folgender Ueberlegung.

Die Zusammensetzung des Glykogens ist $6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$[2]), demnach liefern 11 Theile Glykogen bei der Inversion 12 Theile Traubenzucker. Nun ist nach vielen Untersuchungen die specifische Drehung des Traubenzuckers für schwache Concentrationen, genauer für 1 *g* in 100 *cc* $[\alpha]_D = 52,5^0$. Da α_1 der Drehungswinkel der invertirten Glykogenlösung ist, so sind in 100 *cc* derselben $\frac{100\,\alpha'}{52,5}$ *g* Traubenzucker enthalten, mithin in 100 *cc* der eigentlichen Glykogenlösung $\frac{100\,\alpha'}{52,5} \cdot \frac{11}{12}$.

Ist nun α der beobachtete Drehungswinkel, so ist die specifische Drehung für Glykogen

$$[\alpha]_D = \frac{100 \, . \, \alpha \; 52,5 \, . \, 12}{100\,\alpha_1 \; 11} = \frac{\alpha}{\alpha_1} \cdot \frac{12}{11} \cdot 52,5.$$

Die Bestimmung des Verfassers ergab als Mittel von 5 Versuchen $= 196,6^0$.

Die Inversion der Glykogenlösungen wurde in der Weise vollzogen, dass auf 100 *cc* ein Zusatz von 5, respective 10 *cc* achtfach verdünnter Schwefelsäure oder 10, respective 15 *cc* Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht erfolgte. Die Lösungen wurden alsdann im zugeschmolzenen Glasrohr im siedenden Wasserbade erhitzt. In der Lösung mit 1,1 % Schwefelsäure (5 *cc*) war die Inversion erst nach 18 Stunden beendet, bei der 2,2 % Schwefelsäure (10 *cc*) enthaltenden schon nach 12 Stunden. Bei den mit Salzsäure versetzten Lösungen war die Inversion schon nach 3 Stunden beendet, und zwar hatte sich hierbei die mehr Salzsäure

---

1) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **18**, 137.

2) cf. die in der citirten Arbeit angeführten Belege und Beleganalysen.

enthaltende Lösung gelblich gefärbt. Bei der Polarisation üben die zugefügten Säuren keinen Einfluss aus, jedoch thut man gut, die Bestimmung des Drehungswinkels für das Glykogen in den mit Säuren versetzten Lösungen vorzunehmen. In der Kälte invertiren diese das Glykogen nicht.

Für das dem Glykogen nahe stehende Erythrodextrin hat der Verfasser unter Annahme der gleichen Zusammensetzung auch die specifische Drehung bestimmt. Da diese sich zu 196,5° ergab, so lässt sich durch Polarisation keine Unterscheidung beider Verbindungen bewirken. Ebenso vermögen die Lösungen von Glykogen und Erythrodextrin gleiche Mengen Jod zu absorbiren, respective mit Lösungen des letzteren gleiche Färbungen zu erzeugen.

Für die Unterscheidung von Erythrodextrin von Glykogen gibt also nach wie vor die Opalescenz der Lösung der letzteren und die physikalische Beschaffenheit der festen Substanzen den Ausschlag.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zum Nachweis des Jods in organischen Verbindungen behandelt Thoms[1]) dieselben mit concentrirter Schwefelsäure. Hierdurch wird beim Erwärmen Jod frei gemacht, welches an seinen violetten Dämpfen erkannt werden kann. Der Nachweis ist auch bei anorganischen Verbindungen möglich. Ist Jodsäure zugegen, so reducirt man zunächst durch Zufügen einer kleinen Menge Zinkstaub.

Quantitativ lassen sich bekanntlich die Halogene in organischen Substanzen bestimmen, indem man diese mit Natriumcarbonat oder Calciumcarbonat gemengt erhitzt und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit salpetersaurem Silber fällt.

Zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen haben L. L. de Koninck und Ed. Nihoul[2]) ein Verfahren angegeben, das sich an die Methoden von Kolbe und von Brügelmann[3]) anschliesst und darin besteht, die Substanz mit einem Gemisch von Aetzkalk und salpetersaurem Kalk zu erhitzen.

---

1) Pharm. Centralhalle [N. F.] **14**, 10 (1893).
2) Moniteur Scientifique [4. Serie] **8**, 504. Von den Verfassern eingesandt.
3) Diese Zeitschrift **15**, 1 und **16**, 1.

Das Reagens stellen die Verfasser in der Weise her, dass sie fünf Theile reinen gebrannten Kalk (Marmorkalk), der frei von Schwefel sein muss und nur geringe Mengen Kieselsäure enthält, in einer Porzellanschale mit einer Lösung von 1 Theil salpetersaurem Kalk in $^1/_2$ Theil Wasser tränken. Wenn nöthig, erwärmt man ein wenig, um die Einwirkung auf den Kalk einzuleiten. Ist derselbe ganz gelöscht, so erhitzt man unter Umrühren allmählich immer stärker, bis eine über die Schale gehaltene Glasplatte nicht mehr beschlagen wird.

Das gröbliche Pulver wird durch ein Sieb vom staubfeinen Antheil getrennt, welcher durch erneutes Befeuchten und Trocknen ebenfalls in körnigem Zustande erhalten werden kann. Die von den Verfassern gewählten Verhältnisse liefern ein bei mässiger Rothgluth noch nicht schmelzendes Reagens, das nach Beendigung der Operation aus dem Rohre entfernt werden kann, ohne dass man dieses zerschlägt. Beim Erhitzen auf Rothgluth entwickelt dasselbe Salpetersäuredämpfe, welche die Oxydation des Schwefels wesentlich erleichtern.

Bei festen nicht flüchtigen Körpern benutzen die Verfasser ein 40 *cm* langes, 8—10 *mm* weites, am einen Ende zugeschmolzenes Glasrohr, in das sie zunächst 4—5 *cm* des Reagens, dann 8—10 *cm* einer Mischung des letzteren mit der Substanz bringen, den Rest des Rohres füllen sie mit dem Reagens. Man klopft einen Canal, der etwa $^1/_4$ der Rohrweite einnimmt, und erhitzt nach bekannten Grundsätzen erst den dem offenen Ende zugewandten Theil, dann nach und nach die Mischung mit der Substanz und zuletzt den hinteren Theil des Rohres. Nach dem Abkühlen schüttet man den Inhalt des Rohres in ein Becherglas, das etwas Wasser enthält, behandelt in der Wärme mit Salzsäure (mit solcher spült man auch das Rohr aus) und fällt dann siedend mit Chlorbaryum. Die Belege, welche die Verfasser mittheilen, sind sehr befriedigend.

Bei Flüssigkeiten, auch bei nur wenig flüchtigen, erwies sich ein Abwiegen in einer Kugel nicht als geeignet, weil leicht etwas unverbrannte Substanz entweicht. Wollte man, um das zu vermeiden, die Schicht des Reagens länger wählen, so würde dadurch die Genauigkeit der Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure beeinträchtigt.

Es empfiehlt sich deshalb mehr, die Flüssigkeit in geeigneter Weise von dem Reagens aufsaugen zu lassen und dann das vordere Ende des Rohres möglichst rasch auf die erforderliche Temperatur zu bringen, dann aber den die Substanz enthaltenden Theil des Rohres nur allmählich zu erhitzen. Bei erheblich flüchtigen Substanzen verfahren die Verfasser

analog wie Sauer[1]), indem sie die in einem U-förmigen Röhrchen abgewogene Substanz durch einen Luftstrom in das erhitzte, ganz mit dem Reagens gefüllte Rohr treiben.

Letzteres ist in diesem Falle hinten mit einem die Spitze des U-Röhrchens aufnehmenden, durchbohrten Stopfen verschlossen.

Es empfiehlt sich, hinter die erhitzte Schicht des Reagens einen Asbestpfropf in das Rohr zu bringen, damit nicht eine explosionsartige Heftigkeit der Verbrennung eintritt.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Löslichkeit des Weinsteins in Wasser und Alkohol verschiedener Concentration und bei verschiedenen Temperaturen hat J. A. Roelofsen[2]) Studien gemacht. In Bezug auf die Ausführung der Versuche müssen wir auf das Original verweisen.

Für die Temperatur von 25° C. liegen schon Bestimmungen von W. H. Wenger[3]) vor.

Die folgende Tabelle gibt die in 10 *cc* der verschiedenen Flüssigkeiten gelösten Antheile Weinstein in Milligrammen an.

Milligramme Weinstein, gelöst in 10 Cubikcentimetern.

Bei einer Temperatur von	Alkohol[4])									Wasser
	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%	
0° C.	6,2	6,4	4,9	6,0	6,0	6,2	7,0	10,8	17,3	30.1
5°	5,5	6,0	5,1	6,0	6,8	6,8	7,1	13,2	18,8	32,0
10°	6,2	6,2	5,1	5,8	6,4	7,0	8,6	16,0	27,0	41,1
15°	5,3	6,2	6,2	6,2	5,5	7,7	8,8	15,8	23,9	44,3
20°	6,4	6,4	6,2	6,4	7,0	9,6	11,3	17,1	29,3	49,0
25°	4,7	5,5	6.0	6,8	7,0	10,3	11,7	21,4	36.4	54,1
30°	4,7	6,0	6,8	7,5	8,5	11,0	13,1	24,8	39,9	69,2
35°	1,9	5,1	5,9	6,8	9,0	12,4	18,8	28,7	49,3	83,8
40°	1,7	5,3	5,8	7,0	10,2	14.9	23,1	37,7	53,6	95,9
45°	1,7	5,3	6.0	7,9	10,7	16,5	25,8	44,2	72,6	112,8
50°	1,5	5,1	6,0	8,1	12,8	19.0	29,7	53,6	87,2	124,8

1) Diese Zeitschrift **12**, 34.

2) American chemical journal **16**, 464.

3) Diese Zeitschrift **32**, 616.

4) Der Procentgehalt der verwandten Alkohol-Wassergemische scheint in Gewichtsprocenten angegeben zu sein, jedoch ist dieses aus der Arbeit nicht direct ersichtlich. W. F. u. P. D.

Die Trennung des Ammoniaks von den methylirten Aminen gründet H. Quantin[1]) darauf, dass die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia unlöslich ist, während die analogen Methylaminverbindungen löslich sind.

Die Bestimmung des Ammoniaks und der 3 Methylamine geschieht wie folgt.

Durch Destillation mit Kalkmilch und Auffangen in Wasser stellt man sich eine die 4 Basen enthaltende Generallösung dar. Hierauf bestimmt man in einem aliquoten Theile die Gesammtalkalinität und berechnet alle Basen als Ammoniak.

Zur Bestimmung des Ammoniaks versetzt man einen anderen aliquoten Theil mit genügenden Mengen von phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia, um alle als Ammoniak berechneten Basen als phosphorsaure Ammon-Magnesia zu binden. Das phosphorsaure Natron muss im geringen Ueberschuss vorhanden sein. Man macht alsdann mit einer nach demselben Princip von Ammoniak völlig befreiten Lösung der Methylamine stark alkalisch und lässt 12 Stunden stehen, filtrirt die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ab, wäscht mit destillirtem Wasser aus, löst in verdünnter Schwefelsäure, destillirt in bekannter Weise nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge das vorhandene Ammoniak ab und bestimmt es in der üblichen Weise.

Zur Trennung der 3 Methylamine befreit man wiederum einen aliquoten Theil der Generallösung in der oben genannten Weise vom Ammoniak und führt die Methylamine durch Behandeln mit Platinchlorid und Alkohol in die entsprechenden Platinverbindungen über. Die Platinsalze des Mono- und Dimethylamins sind in Alkohol unlöslich, das des Trimethylamins dagegen ist löslich. Durch Filtration und Auswaschen mit Alkohol erhält man die Platinverbindungen des Mono- und Dimethylamins. Man bestimmt zunächst ihre Gesammtmenge, alsdann nach dem Glühen die Menge des darin enthaltenden Platins.

Eine einfache Rechnung ergibt aus diesen Daten den Gehalt an Mono- und Dimethylamin.

Berechnet man diese beiden Basen als Ammoniak, addirt hierzu die gefundene Menge Ammoniak und subtrahirt das Ganze von der durch Titration ermittelten Gesammtalkalinität, so ist der Rest die dem vorhandenen Trimethylamin entsprechende Menge Ammoniak.

---

[1]) Compt. rend. **115**, 561.

Ueber Gerbsäure und ihre Bestimmung sind von einer ganzen Anzahl von Autoren Studien angestellt worden.

Zur Darstellung von chemisch reinem Tannin benutzt Paul Sisley[1]) das Verhalten concentrirter Lösungen desselben gegen Aether. Behandelt man concentrirte wässerige Auszüge von Galläpfeln mit überschüssigem Aether, so kann man nach dem Schütteln und längeren Stehen 3 Schichten beobachten. Die obere ist durch die färbenden Bestandtheile der Galläpfel gefärbt, enthält wenig Gallussäure und ist fast frei von Tannin. Die zweite Schicht enthält Tannin, den grössten Theil der färbenden Bestandtheile, Gallussäure, Glukose etc. Die dritte Schicht stellt eine zähe Flüssigkeit dar, ist schwerer als Wasser und ist eine concentrirte Auflösung von Tannin in Aether. Ihre Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel

$$[(C_2H_5)_2O]_7,\ [C_{14}H_{10}O_9]_2,\ H_2O.$$

Diese Verbindung ist nicht mischbar mit Aether, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther. Dagegen ist sie in Methyl-, Aethylalkohol, Aceton und Chloroform löslich. Von Wichtigkeit ist die Eigenschaft keine Gallussäure und Glukose zu lösen. Bei genügendem Wasserzusatz löst sich die Verbindung und wird wiederum durch erneutes Zufügen von Aether gefällt. Beim Erwärmen auf etwa 36° C. trübt sie sich; der Aether verflüchtigt sich und man erhält eine concentrirte wässerige Auflösung von Tannin.

Zur Reindarstellung des Tannins wählt man die schönsten, durchsichtigen und wenig gefärbten Galläpfel. Man zerkleinert sie, wäscht sie rasch mit Wasser, um sie von anhängendem Schmutz zu befreien, und lässt sie in einem geeigneten Gefässe etwa 48 Stunden lang mit ausgekochtem kalten Wasser stehen. Nach dem Abgiessen erhält man eine concentrirte Tanninlösung von 14° Baumé. Diese Lösung versetzt man zur Ausfällung der färbenden Bestandtheile pro Liter mit 15 *g* essigsaurem Blei in wenig Wasser gelöst. Nach gutem Umschütteln filtrirt man und erhält so eine gelbliche, kaum gefärbte Lösung von 10° Baumé.

5 Liter der so erhaltenen Flüssigkeit schüttelt man gut mit 1700 *cc* reinem Aether. Nach sechsstündigem Stehenlassen zieht man die untere Schicht ab, löst sie in der gerade genügenden Menge Wasser, wäscht zur Entfernung der letzten Verunreinigung mehrmals mit Aether und lässt alsdann die Lösung in flachen Schalen im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne verdampfen.

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. Serie] **9**, 755.

Der Rückstand wird fein gerieben und durch ein feines Seidensieb getrieben. Man löst nochmals in wasserfreiem Aether, verdampft im Vacuum und trocknet in demselben über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht.

Das so dargestellte Tannin löst sich in jedem Verhältniss in Wasser zu einer ungefärbten Flüssigkeit, ist geruchlos und wird mit Bleiessig als rein weisser Niederschlag gefällt. Durch Hautpulver wird das Tannin ohne Hinterlassung eines Rückstandes absorbirt. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht setzt es sich in Gallussäure um. Neutralisirt man diese saure Lösung mit Baryumcarbonat, fällt mit Bleiessig und filtrirt, so erhält man nach dem Ausfällen des überschüssigen Bleies mittelst Schwefelwasserstoffs und nach dem Verjagen des letzteren eine Flüssigkeit, in der sich mittelst Fehling'scher Lösung kein Zucker durch erfolgte Reduction nachweisen lässt.

Die im Handel vorkommenden und als rein bezeichneten Tannine ergaben bei der gleichen Behandlung merkliche Mengen von Zucker.

Der Verfasser hat mit Hülfe des so dargestellten reinen Tannins Versuche über die bisher angewandten Methoden zur Bestimmung desselben gemacht.

Mittelst der Löwenthal'schen Methode lässt sich eine genaue Bestimmung des Tannins erzielen. Der Verfasser erhielt als Relation zwischen Tannin und Oxalsäure denselben Werth, wie ihn Neubauer[1]) angegeben. Es entsprechen 63 *g* Oxalsäure

nach	Neubauer	Sisley
Tannin . .	41,57 *g*	41,55 *g*

Als Titrirflüssigkeit benutzt Sisley eine Permanganat-Lösung, 3,162 *g* im Liter enthaltend ($^1/_{1000}$ normal), deren Titer noch genau festgestellt wird.

Die Indigocarmin-Lösung wird durch Auflösen von 20 *g* Indigocarminpasta (20 procentig) in 1000 *cc* Wasser erhalten. 50 *cc* dieser Lösung sollen circa 20—25 *cc* der Permanganatlösung entsprechen.

Die Titration führte der Verfasser in folgender Weise aus.

In eine Porzellanschale von 2 Liter Inhalt bringt man 50 *cc* der Tanninlösung (3 *g* im Liter enthaltend), 50 *cc* Indigolösung, ein Liter Wasser und 10 *cc* reine Schwefelsäure. Der Hahn der mit Permanganatlösung gefüllten Bürette soll sich 1 cm von der Oberfläche der zu

---

1) Diese Zeitschrift **10**, 1.

titrirenden Flüssigkeit befinden. Die Permanganatlösung lässt man gleichmässig tropfenweise (1 Tropfen pro 1 Secunde) in die Flüssigkeit einfliessen, während man diese gleichmässig in derselben Richtung mittelst Glasstabs umrührt. Gegen Ende der Titration, wenn vielleicht nur noch 15 Tropfen Permanganat fehlen, regelt man den Zufluss derselben so, dass 1 Tropfen in 3 Secunden fällt. Die Titration ist beendet, wenn die Lösung eine gelbliche Färbung und einen Stich in's Grüne angenommen hat.

Bei einiger Uebung gelingt es bis auf $^1/_{10}$ *cc* übereinstimmende Titrationen auszuführen.

In gleicher Weise wird der Verbrauch der 50 *cc* Indigolösung an Permanganat festgestellt.

Die Bestimmung der Gallussäure lässt sich übrigens auch nach dieser modificirten Löwenthal'schen Methode bewirken. Der Verfasser findet, dass 100 Theile Tannin unter diesen Verhältnissen eben so viel Permanganat verbrauchen wie 50,78 Theile krystallisirte Gallussäure $C_7H_6O_5 + H_2O$.

Zur Abscheidung und Trennung des Tannins von Gallussäure und den andern in Gerbmaterialien vorhandenen Substanzen bedient sich der Verfasser der von Carpené[1]) empfohlenen ammoniakalischen Zinklösung. Dieselbe wird erhalten durch Erwärmen von 40 *g* Zinkoxyd in 50 *cc* Wasser und 65 *cc* Eisessig. Nach dem Lösen des Zinkoxyds lässt man erkalten und füllt mit Ammoniak von 22 % bis auf 500 *cc* auf. Nachdem alles in Lösung gegangen, wird filtrirt und die filtrirte Lösung in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt.

Zur Bestimmung des Tannins bei Gegenwart von Gallussäure und andern in Gerbmaterialien vorhandenen Substanzen verfährt man wie folgt.

50 *cc* Tanninlösung (circa 0,15 *g* Tannin enthaltend) versetzt man in einem Kolben von circa 200 *cc* Inhalt mit 5 *cc* obiger Zinklösung, filtrirt sofort durch ein gut laufendes Filter und wäscht mit 3 procentiger Ammoniaklösung so lange aus, bis das ablaufende Filtrat farblos erscheint, ein Zeichen, dass die dem Tannin anhaftenden Substanzen entfernt sind[2]). Die Filtration soll nur 8—10 Minuten dauern und zum Auswaschen sind circa 250 *cc* Ammoniakflüssigkeit erforderlich.

---

[1]) Diese Zeitschrift **15**, 112.

[2]) Führt man nach Carpené die Fällung in der Siedehitze aus, so findet, wie ein Versuch des Verfassers zeigt, eine Mitfällung von Gallussäure statt.

Die im Kolben befindlichen Antheile des Zinktannates löst man in 50 *cc* Schwefelsäure (1 : 5), spült den auf dem Filter befindlichen Niederschlag mit Wasser in eine 2 Liter haltende Porzellanschale, die eine Marke für 1 Liter enthält, giesst die im Kolben befindliche Schwefelsäure über das Filter und wäscht beide mit Wasser nach. Nach dem Auswaschen wird bis zur Litermarke mit Wasser nachgefüllt und nach dem Zufügen der 50 *cc* Indigolösung in der oben angegebenen Weise das Tannin titrirt.

Der Verfasser hat seine Methode durch Versuche mit reinem Tannin und Gallussäure geprüft. Um den Nachweis zu führen, dass die sonstigen in Gerbmaterialien befindlichen Substanzen keinen Einfluss auf die Bestimmung des Tannins ausüben, hat der Verfasser den wässrigen Auszug von Sumach mittelst 24 stündigen Behandelns mit Hautpulver von dem vorhandenen Tannin, respective den gerbenden Bestandtheilen befreit. Mit Hülfe der so von Tannin befreiten Lösung und unter Zusatz von Gallussäure und reiner Tanninlösung stellte er sich eine Lösung von bekanntem Gehalt an reinem Tannin dar und bestimmte darin das Tannin nach der eben besprochenen Methode.

Er fand 1,508 *g* Tannin anstatt 1,500 *g*.

Der Verfasser spricht sich leider nicht darüber aus, ob die Methode auch zur Bestimmung der andern Gerbsäuren, die ausser Tannin in den üblichen Gerbmaterialien vorkommen, anwendbar ist.

Der Verfasser hat auch über die üblichen Fällungs- und Trennungsmittel des Tannins, Hautpulver, Gelatinelösung und Thierkohle, Versuche angestellt. Er findet, dass aus reinen Tanninlösungen Hautpulver das Tannin quantitativ fällt, Gelatinelösung fast quantitativ.

Die Thierkohle fällt zwar auch das Tannin vollständig aus, da sich im Filtrate durch Gelatinelösung keine Fällung erzeugen lässt. Dagegen verbraucht das Filtrat im Gegensatz zu den bei Hautpulver und Gelatinelösung erforderlichen noch wesentliche Mengen von Permanganat. Nach dem Verfasser lässt dieses Verhalten darauf schliessen, dass die Thierkohle eine oxydirende Wirkung auf das Tannin ausübt und dass die Oxydationsproducte, die durch Leimlösung nicht mehr gefällt werden, noch Permanganat verbrauchen. Eine oxydirende Wirkung der Thierkohle hat Cazeneuve auch bei der Einwirkung auf Phenylendiamin beobachtet.

Von Gallussäure lässt sich mit Hülfe obiger Agentien keine Trennung des Tannins erzielen, da stets nicht zu vernachlässigende Mengen Gallussäure mitgefällt werden.

Nach Ansicht des Verfassers führen daher alle auf der Trennung mittelst Hautpulvers basirenden Bestimmungen des Tannins bei Gegenwart von grösseren Mengen Gallussäure zu unrichtigen, und zwar zu hohen Resultaten.

Zur Bestimmung und Trennung des Tannins von der Gallussäure hat W. P. Dreaper[1]) die von Fleck[2]) empfohlene und später von Andern[3]) modificirte gewichtsanalytische Methode in eine volumetrische verwandelt. Der Verfasser empfiehlt folgende Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung, die circa 0,5 *g* Tannin und Gallussäure enthält, versetzt man mit circa 1 *g* Baryumcarbonat, erhitzt auf etwa 90° C. und titrirt mit einer Lösung von Kupfersulfat von bekanntem Gehalt (circa $^1/_4$ normal). Durch die Gegenwart des Baryumcarbonats wird die durch die Entstehung der Tannate und Gallate des Kupfers frei werdende Schwefelsäure neutralisirt; hierdurch wird bewirkt, dass gegen Ende der Titration der Niederschlag sich zusammenballt und zu Boden setzt. Die überstehende Flüssigkeit prüft man nun durch Tüpfeln mit Ferrocyankalium, ob Kupfer im Ueberschuss vorhanden ist. Zu diesem Behuf bringt man einige Tropfen der Lösung auf doppelt gefaltetes Filtrirpapier. Der Niederschlag bleibt auf der einen Seite hängen, während die Flüssigkeit die zweite Seite befeuchtet. Man lässt hierzu nur einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung fliessen; eine entstehende Braunfärbung zeigt das Ende der Titration an. Die Färbung lässt sich am besten im durchscheinenden Lichte beobachten. Die Titration lässt sich auch in Gegenwart von andern Mineralsäuren als Schwefelsäure ausführen, und üben die löslichen Barytsalze, wie Verfasser gezeigt hat, keinen Einfluss auf die Titration aus.

In dieser Weise lässt sich der Verbrauch an Kupferlösung für die Gesammtmenge an Tannin und Gallussäure bestimmen. Zur Trennung beider versetzt man 50 *cc* der beide Säuren enthaltenden Lösung mit 28,6 *cc* einer Gelatinelösung, 20 *g* im Liter enthaltend, sättigt die Lösung mit Kochsalz, fügt 10 *cc* Schwefelsäure (1 : 20) und 5 *g* schwefelsauren Baryt hinzu, füllt auf 100 *cc* auf und schüttelt gut um. Das Tannin wird vollkommen ausgefällt; in 50 *cc* des Filtrats bestimmt man

---

1) Journ. of the soc. of chem. industry **12**, 412.

2) Diese Zeitschrift **5**, 6 und 234.

3) Diese Zeitschrift **30**, 364.

in der oben angegebenen Weise den Verbrauch an Kupferlösung. Derselbe entspricht direct dem Gehalt an Gallussäure, während die Differenz beider Titrationen dem Gehalt an Tannin äquivalent ist.

Man kann den Gehalt an den beiden Säuren durch den Verbrauch an Kupferoxyd ausdrücken; jedoch ist es zweckmässiger durch Titrationen mit reinem Tannin und Gallussäure das Verhältniss zwischen diesen und der Kupferlösung festzustellen und alsdann den Gehalt an den beiden Säuren direct anzugeben. Bei den Titrationen muss noch eine Correctur für die Empfindlichkeit der Tüpfelreaction mit Ferrocyankalium angebracht werden, was sich durch Ausführung von blinden Versuchen bewirken lässt, so fand beispielsweise der Verfasser, dass bei einem Volum von 150 *cc* Wasser 1,5 *cc* der Kupferlösung nothwendig sind, um die Reaction hervorzurufen.

Mittelst dieser Methode lässt sich der Gehalt an Tannin und Gallussäure, wenn nur eine dieser Substanzen vorhanden ist, oder der Gesammtgehalt beider zusammen genau bestimmen; dagegen fällt bei der Einzelbestimmung in Gemengen beider der Gehalt an Tannin zu hoch, der an Gallussäure zu niedrig aus, da bei der Trennung mit Gelatinelösung auch Antheile der Gallussäure mitgefällt werden.

Dieses Verfahren lässt sich auch bei der Untersuchung von Gerbebrühen und Gerbmaterialien verwenden.

Zur Ausführung der Löwenthal'schen Gerbstoffbestimmungsmethode hat Harry Snyder[1]) Angaben veröffentlicht, die jedoch wesentlich Neues nicht enthalten, so dass wir uns auf die Erwähnung dieser Arbeit beschränken müssen.

Ueber die Bedeutung der analytischen Gerbstoffbestimmung für die Gerbereipraxis hat L. Maschke[2]) einen Versuch ausgeführt, in welchem er aus dem Anfangsgewicht der Blösse, dem Endgewicht des Leders und den in der Gerbebrühe vor und nach dem Versuch vorhandenen Gerbstoffmengen Schlüsse darauf zu ziehen sucht, ob, respective in wie weit, sich aus der analytisch ermittelten Gerbstoffzahl der Werth eines Gerbematerials für die Lederbereitung beurtheilen lasse. W. Eitner[3]) bemerkt hierzu, dass derartige Schlüsse nur auf Grund ganzer Reihen von Versuchen gezogen werden können,

[1]) The Journ. of the American Chemical society 15, 360; durch Moniteur scientifique 8, 114.

[2]) Durch der Gerber 19, 197.

[3]) Der Gerber 19, 197.

bei welchen, um ihren speciellen Einfluss kennen zu lernen, die einzelnen in Betracht kommenden Bedingungen in verschiedener aber bestimmter Weise wechseln. Bisher sei es noch nicht gelungen, alle auf den Gerbeprocess sich geltend machenden Einflüsse genügend zu erkennen, um auf Grund solcher Versuche zu praktisch verwerthbaren Resultaten zu gelangen.

Ueber die Gerbstoffabsorption der Haut haben von Schröder und J. Pässler[1]) Versuche angestellt. Dieselben bezwecken insbesondere eine Klarstellung der Frage, ob das durch Absorption der Haut erzeugte Leder nach Ansicht von Muntz[2]) als eine chemische Verbindung aufzufassen, oder ob die Angabe von Knapp[3]), dass der Gerbprocess nur ein mechanischer ist, die richtigere sei.

In Bezug auf die Ausführung der Versuche müssen wir auf die Originalarbeit verweisen. Die Resultate der Versuche lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die Absorptionsfähigkeit der Haut für Tanninlösungen ist von der Concentration der letzteren abhängig. Dieselbe steigt mit wachsender Concentration der Tanninlösungen bis zu einem Maximum, alsdann zeigt sich wieder eine Abnahme der Absorptionsfähigkeit, welche schliesslich in ein Minimum übergeht, das constant bleibt.

Das Maximum wird bei etwa 2 procentigen Tanninlösungen erreicht, 100 Theile Blösse (absolut trocken und aschefrei berechnet) absorbiren alsdann circa 80 $^0/_0$ Tannin.

Bei 5 procentigen und noch concentrirteren Lösungen wird die Absorptionsfähigkeit nahezu constant und 100 Theile Blösse vermögen alsdann 55 Theile Tannin aufzunehmen.

2. Die Absorptionsfähigkeit der Haut für Tannin ist eine begrenzte. Die absolute Menge Tannin, welche Blösse aufzunehmen vermag, ist ungefähr gleich dem eigenen Gewicht der Blösse. Gutes Leder soll demnach aus nahezu gleichen Theilen Haut und Tannin bestehen.

Das Maximum der Aufnahmefähigkeit der Blösse für Tannin kann nicht durch eine einmalige Behandlung mit Tanninlösungen erzielt werden, sondern es ist hierbei nothwendig, die Blösse wiederholt in Tanninlösungen zu bringen, wobei zu beachten ist, dass jede folgende concentrirter sein muss, als die vorhergehende beim Herausnehmen der Haut ist.

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. **284**, 256 und 283.
[2]) Annales de Chimie et de Physique [4] **20**, 309.
[3]) Dingler's polyt. Journ. **149**, 305 und 378.

3. Die Versuche bekunden, dass der Gerbungsprocess als ein physikalischer aufgefasst werden muss.

Ein neues Hautfilter zur Bestimmung des Gerbstoffs ist in der Gerberzeitung **34**, 330 [1]) beschrieben.

Der Apparat besteht aus einer unten U-förmig gebogenen Trichterröhre, dem eigentlichen Hautfilter, und einem eigens dafür construirten Stativ. Das eigentliche Hautfilter besteht aus einem Glascylinder (Filterrohr), der gegen das obere Ende ein Ausflussröhrchen hat. Unten ist er durch einen durchlochten Kork verschlossen, durch den das U-förmig gebogene untere Ende des Trichterrohres eingeführt ist. Zwischen der Ausmündung des letzteren und dem Ausflussröhrchen befindet sich, zwischen zwei Lagen von Filtrirpapier, das Hautpulver. Das Trichterrohr ist im Verhältniss zum Filterrohre so lang, dass, wenn beide Rohre zur Verwendung in einander gesteckt sind, der Trichter des einen sich etwa in gleicher Höhe mit dem Ausflussröhrchen des anderen befindet. Dadurch erreicht man, dass nicht mehr durch das Ausflussröhrchen ausläuft, als man in den Trichter eingiesst. An dem Trichter sind zwei Marken, deren niedrigere die zuerst abzufiltrirende und zum Weggiessen bestimmte Flüssigkeitsmenge angibt und deren zweite, höhere, anzeigt, wie weit der Trichter gefüllt werden muss, um die zum Abdampfen erforderliche Menge Filtrat zu erhalten. Das Stativ besteht aus zwei auf einander geleimten Brettern, welche an ihrer Innenfläche so ausgearbeitet sind, dass die ganze Filtrirvorrichtung hineinpasst, so dass das Filterrohr bis zum Ausflussröhrchen, das Trichterrohr bis zum Trichter im Stativ steckt. Unter dem Ausflussröhrchen ist aussen ein kleines Brett angebracht, um ein Becherglas unter den Ausfluss stellen zu können.

Die Vortheile dieses neuen Hautfilters bestehen nach des Verfassers Ansicht darin, dass das Filter in Folge der geringen Druckhöhe ziemlich gleichmässig Flüssigkeit hindurchlässt, den Gerbstoff gut aufnimmt und geringe Aufmerksamkeit erfordert, da dasselbe, einmal gefüllt, ohne jede Beaufsichtigung bleiben kann.

Ueber die Zusammensetzung der Eichenholzextracte und Eichenextracte hat R. Koch [2]) eine Abhandlung publicirt, in welcher er auf die wechselnden Beziehungen zwischen Dichte und Gerbstoffgehalt der Gerbstoffextracte, sowie auf die grossen Schwankungen

[1]) Durch Dingler's polyt. Journ. **286**, 23.
[2]) Deutsche Gerber-Zeitung 1894, No. 47.

des Verhältnisses von Gerbstoff zu Nichtgerbstoff und unlöslicher Substanz hinweist.

Berth. Weiss[1]) hebt dieser Arbeit gegenüber hervor, dass Koch zum Theil Extracte von ganz verschiedener Dichte mit einander verglichen habe und nimmt an, dass ein Theil der von Koch untersuchten sogenannten Eichenholz-Extracte, Kastanienholz-Extract gewesen sei, oder solchen enthalten habe. Jedenfalls stimmen seine mit reinen Eichenholzextracten gemachten Erfahrungen mit den Angaben von Koch nicht überein.

Ueber die Algarobilla hat J. J. Arnaudon[2]) Mittheilungen gemacht. Dieselben beziehen sich auf die Früchte von Caesalpina melanocarpa, welche in Südamerika wächst.

Wenn man trockene Algarobillen in Wasser legt, so schwellen sie auf und die Pulpa löst sich schliesslich ab. In heissem Wasser löst sich diese völlig.

Die so erhaltene Lösung zeigt folgendes Verhalten zu Reagentien: Schwefelsäure, Salzsäure und Oxalsäure trüben die Flüssigkeit, Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak bewirken einen geringen Niederschlag und Braunfärbung, Kalk und Baryt rufen gleichfalls Bräunung hervor und geben einen reichlichen, weissen, an der Luft braun werdenden Niederschlag. Alaun, Zinnchlorid, essigsaure Thonerde geben braune Niederschläge, essigsaures Bleioxyd fällt braun-grün, die überstehende Flüssigkeit ist klar, essigsaures Kupferoxyd bewirkt einen starken, rothbraunen Niederschlag, in der überstehenden Flüssigkeit sind grünliche Flocken. Eisenoxydsalze bewirken Schwarzfärbung der Flüssigkeit und einen schwarzblauen Niederschlag, Eisenoxydulsalze grauschwarze Färbung. Kaliumbichromat bewirkt eine gelbbraune Färbung, allmählich fällt ein ockerfarbiger Niederschlag aus.

Gelatine, schwefelsaures Chinin und Rosanilinsalze bewirken gleichfalls Niederschläge.

Ueber Canaigre ist von Chas. B. Collingwood eine Monographie veröffentlicht worden, über welche der Gerber[3]) referirt. Da analytisch Interessantes, was zur Ergänzung der Arbeit von Trimble und Peacock[4]) dienen könnte, in der uns zugänglichen Quelle nicht mitgetheilt ist, so müssen wir uns mit dem Hinweis auf diese Arbeit begnügen.

[1]) Der Gerber **19**, 136.
[2]) Moniteur scientifique [4. Série] **7**, 107.
[3]) Der Gerber **19**, 135.
[4]) Diese Zeitschrift **32**, 623.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Landwirthschaft und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Zur Werthbestimmung der Drogen hat C. C. Keller[1]) sein in dieser Zeitschrift[2]) bereits erwähntes Verfahren der Alkaloidbestimmung für eine ganze Reihe von Pflanzenstoffen weiter ausgebildet. Das Verfahren beruht bekanntlich darauf, dass die erforderlichen Falles entfetteten Pflanzenstoffe beim Durchschütteln mit Wasser, Ammoniak und Aether ihren Alkaloidgehalt an letzteren — oder ein anderes geeignetes Lösungsmittel, zum Beispiel eine Mischung von Aether und Chloroform — abgeben. Einem aliquoten Theil der so erhaltenen Aetherlösung wird das Alkaloid durch angesäuertes Wasser entzogen, die wässrige Lösung dann wieder alkalisch gemacht, mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt, die so erhaltene Alkaloidlösung verdunstet und der Verdunstungsrückstand gewogen. Die Reinheit des erhaltenen Alkaloides kann eventuell alkalimetrisch controlirt werden.

Das Trocknen der betreffenden Droge erfolgt am besten über Aetzkalk oder Schwefelsäure. Die getrocknete Droge muss gepulvert und gesiebt werden; meist genügt ein Sieb mit 27 Maschen auf den Centimeter,[3]) nur selten ist ein solches mit 37 bis 40 Maschen per Centimeter[4]) erforderlich. Bei alkaloidreicheren Drogen nimmt man 12 *g* zur Untersuchung und verwendet einen 10 *g* der Droge entsprechenden Antheil des Auszuges, bei alkaloidärmeren nimmt man 25 *g* und einen

---

[1]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894, No. 5 bis 13; durch Pharm. Ztg. **39**, 344 u. f.

[2]) **32**, 262.

[3]) Sieb No. V der schweizerischen Pharmakopöe; die gleiche Nummer des deutschen Arzneibuches hat 26 Maschen, ist also fast gleichwerthig.

[4]) Sieb No. VI der schweizerischen Pharmakopöe; die gleiche Nummer des deutschen Arzneibuches hat 43 Maschen, kann also jedenfalls statt des erstgenannten Siebes verwendet werden.

20 *g* der Droge entsprechenden Antheil des Auszuges. Zur Extraction selbst dient ein 200—300 *cc* fassendes Medicinglas [1]), in welchem die Droge 5 — 10 Minuten lang unter bisweiligem Umschütteln mit dem Lösungsmittel macerirt wird, bevor man das Alkali zusetzt. Letzteres besteht meist aus zehnprocentiger Ammoniaklösung. Nach Zusatz desselben muss sofort während einiger Zeit recht kräftig geschüttelt werden, damit das Drogenpulver gleichmässig durchfeuchtet wird; alsdann macerirt man unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde lang. Längere Maceration ist ohne Einfluss auf die Alkaloidausbeute. Nunmehr setzt man eine bestimmte Menge Wasser hinzu, welche je nach der Droge wechselt und durch Versuch ermittelt werden muss. Schüttelt man nun die Mischung 2 bis 3 Minuten lang recht kräftig durch, so ballt sich die Droge zusammen und der grösste Theil der Aetherlösung kann klar abgegossen werden. Je reiner und klarer diese Aetherlösung ist, um so leichter und rascher trennen sich beim späteren Ausschütteln die Flüssigkeiten.

Die ätherische Lösung wird im Scheidetrichter in der Regel mit 0,5 bis 1 procentiger Salzsäure ausgeschüttelt, und zwar nach einander mit 25, 15 und 10 *cc*, zusammen also mit 50 *cc*. Diese dreimalige Ausschüttelung genügt stets zur Entfernung des Alkaloides aus der Aetherlösung.

Die saure wässrige Alkaloidlösung [2]) wird im Scheidetrichter mit Ammoniak alkalisch gemacht und sofort [3]) mit einer Mischung aus 3 Gewichtstheilen Chloroform und 2 Gewichtstheilen Aether oder mit reinem Aether je dreimal ausgeschüttelt.

Die so erhaltenen reinen Alkaloidlösungen werden abdestillirt. Bei Mitverwendung von Chloroform wird zur Entfernung der letzten Spuren desselben der Destillationsrückstand 2—3 mal mit kleinen Mengen Aether übergossen, welche man im Wasserbade wegkochen lässt. Schliesslich entfernt man die letzten Reste Aetherdampf durch Einblasen von Luft mittelst eines kleinen Gummi-Gebläses und wiegt die Alkaloide nach viertelstündigem Trocknen im kochenden Wasserbade.

---

[1]) Die Anwendung desselben ermöglicht ein kräftiges Schütteln der Mischung, durch welches allein klare Lösungen erhalten werden.

[2]) Erwärmung oder Filtration ist meist unnöthig.

[3]) Am besten bringt man die Extractionsflüssigkeit noch vor dem Ammoniak zur sauren Alkaloidlösung.

Zur Titration löst man die Alkaloide in circa 5—10 *cc* säurefreiem absoluten Alkohol,[1]) setzt Wasser bis zur Trübung zu und titrirt unter Benutzung von Hämatoxylin als Indicator mit Zehntel- oder Zwanzigstel-Normal-Salzsäure.

Die bei den einzelnen Drogen inne zu haltenden Verhältnisse sind folgende:

Rhizoma Hydrastis.

12 *g* (25 *g*) Pulver (Sieb IV—V), 120 *g* (125 *g*) Aether, 10 *g* (10 *g*) Ammoniak, 15 *g* (30 *g*) Wasser. Abgegossen werden 100 *g* Aetherlösung. Das Ausschütteln der sauren Alkaloidlösung geschieht mit Aether oder Chloroformäther. Im letzteren Falle hinterbleibt das Hydrastin[2]) als gelber, schwer zu trocknender Firniss; aus reinem Aether hinterbleibt es als gelblich-weisser, krystallinischer Rückstand. Trotz der gelblichen Färbung enthält es nur Spuren von Berberin, welches in der Droge zurückbleibt. Es lässt sich nicht alkalimetrisch titriren. Löst man das Rohalkaloid in 8 *cc* Alkohol, setzt 4 *cc* Aether und allmählich 20 *cc* Wasser zu und stellt die Mischung an einen recht kühlen Ort (im Sommer in den Eisschrank), so hat sich nach 24 Stunden fast alles Hydrastin in ansehnlichen, nur schwach gelblich gefärbten Krystallnadeln abgeschieden. Man giesst die Mutterlauge durch ein kleines Filter, spült Kölbchen und Filter mit 6 *cc* kaltem Wasser nach, trocknet dann beide bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur, gibt die Krystalle vom Filter in's Kölbchen zurück und wiegt.

Semen Sabadillae.

15 *g* Pulver (Sieb V) werden mit 150 *g* Aether eine Stunde lang macerirt, dann 10 *g* Ammoniak zugesetzt und nach einer weiteren Stunde mit 30 *g* Wasser recht kräftig geschüttelt. Man lässt die Mischung 1—2 Stunden lang ruhig stehen, worauf 100 *g* Aetherlösung klar abgegossen werden können. Dieselben werden mit Salzsäure ausgeschüttelt.

---

[1]) Ich kann die meisten Angaben Keller's über den modus operandi aus eigner Erfahrung bei einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit über Bestimmung der Chinaalkaloide nur bestätigen. Insbesondere habe ich keinen säurefreien absoluten Alkohol im Handel erhalten, und war stets gezwungen, denselben selbst darzustellen. Hierbei ist freilich darauf zu achten, dass nicht etwa Kalktheilchen übergerissen werden, welche im Alkohol suspendirt bleiben und den Alkaloidgehalt scheinbar erhöhen könnten. W. L.

[2]) Keller fand 2,63—2,97 %.

Das Rein-Alkaloid wird mit Aether aufgenommen. Der Gehalt der Sabadillsamen an fettem Oel ist nicht hinderlich. Keller gewann so 4,25 bis 4,35 % Alkaloid, während nach den meisten Angaben nur etwa 1—2 % vorhanden sein sollen. Derselbe fand bei der alkalimetrischen Titrirung für das gereinigte Alkaloidgemenge die Aequivalentzahl 620—630, so dass 1 *cc* Zehntel-Normal-Salzsäure 0,0625 *g* Alkaloid entspricht. Das Alkaloidgemenge verhält sich genau wie das Veratrin des Handels.

Tubera Aconiti.

12 *g* (25 *g*) Pulver (Sieb V), 90 *g* (100 *g*) Aether und 30 *g* (25 *g*) Chloroform, 10 *g* (20 *g*) Ammoniak, 20 *g* (30 *g*) Wasser. Abgegossen werden 100 *g* Alkaloidlösung, welche mit Salzsäure[1]) behandelt werden. Die Ausschüttelung des Reinalkaloides erfolgt durch Chloroformäther oder besser durch reinen Aether. Keller erhielt aus 5 Proben Tubera Aconiti des Handels beziehungsweise 0,87, 1,14, 1,05, 1,25 und 0,97 % Alkaloid in Gestalt eines farblosen Firnisses. Nach mehrmaliger Behandlung mit Aether oder bei Ausschüttelung mit reinem Aether stellte dasselbe eine weisse, schaumige, zum Theil krystallinische Masse dar, deren alkalimetrische Bestimmung[2]) sich leicht vornehmen liess.

Zur Trennung des krystallisirten Aconitins von den amorphen Basen übergiesst man das Alkaloidgemenge, nachdem es 24—48 Stunden gestanden hat, mit kleinen Mengen kalten Aethers, welcher die amorphen Basen löst, während das krystallisirte Aconitin als rein weisses, krystallinisches Pulver ungelöst zurückbleibt. Wird die Lösung der amorphen Basen verdunstet und der Rückstand nochmals mit Aether behandelt, so hinterbleibt neuerdings ein Theil in krystallinischer Form. Auf diese Weise wurden aus 0,282 *g* Roh-Alkaloid 0,239 *g* krystallisirtes Aconitin und 0,043 *g* amorphe Base erhalten. Das erstere stellt unter dem Mikroskope farblose, rhombische Tafeln dar, welche im polarisirten Lichte doppeltbrechend erscheinen und prächtige Interferenzfarben zeigen.

Löst man das Roh-Alkaloid in Alkohol, setzt Wasser bis zur Trübung zu und hebt letztere durch Hinzufügen von wenig Alkohol wieder auf, so krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten Aconitin in farblosen, prismatischen Nadeln aus, doch ist die Ausbeute geringer als beim vorerwähnten Verfahren.

---

[1]) Durch Anwendung von Weinsäure wurde an der Beschaffenheit des erhaltenen Alkaloides nichts geändert.

[2]) Keller rechnet 1 *cc* Zehntel-Normal-Salzsäure = 0,0647 *g* Alkaloid.

Keller bestätigt, dass die sogenannten Aconitinreactionen mit Phosphorsäure und Schwefelsäure nicht dem krystallisirten reinen Aconitin, sondern den amorphen Basen zukommen.

Folia Aconiti.

25 *g* Pulver (Sieb V), 100 *g* Aether und 25 *g* Chloroform, 10 *g* Ammoniak, 50 *g* Wasser. Abgegossen werden 105 *g* der stark grün gefärbten Lösung, von welcher nach mehrstündigem Absetzenlassen 100 *g* in den Scheidetrichter gebracht werden. Ausgeschüttelt wird mit Salzsäure; die Gewinnung der Reinalkaloide geschieht durch Chloroformäther. Das Alkaloid wird als schwach gelblicher Firniss erhalten. Keller fand 0,18—0,21 % eines Alkaloides, welches zur Sättigung wesentlich weniger Säure bedurfte als dasjenige der Knollen. Das Aequivalentgewicht des Alkaloides aus Knollen stellt sich auf 645—647, dasjenige des Alkaloides aus Blättern auf 440—450.

Radix Belladonnae.

12 *g* Pulver (Sieb V), 90 *g* Aether, 30 *g* Chloroform, 10 *g* Ammoniak, 15 *g* Wasser. Abgegossen werden 100 *g* Alkaloidlösung, welche mit Salzsäure ausgeschüttelt wird. Das Reinalkaloid wird mit Chloroformäther gewonnen. Es bildet einen fast farblosen Firniss, welcher nach wiederholter Behandlung mit Aether theilweise krystallinisch wird. 1 *cc* Zehntel-Säure entspricht 0,0289 *g* Atropin. Keller fand in einer Belladonnawurzel 0,66—0,67 % Atropin.

Folia Belladonnae.

25 *g* Pulver (Sieb V), 100 *g* Aether, 25 *g* Chloroform, 10 *g* Ammoniak, 40—50 *g* Wasser. Abgegossen werden 100 *g* Lösung, welche mit Salzsäure ausgeschüttelt wird. Das Reinalkaloid wird mit Chloroformäther gewonnen. Keller erhielt 0,38—0,40 % Alkaloid, welches sich wie dasjenige der Wurzel verhielt.

Secale cornutum.

25 *g* trocknes Pulver [1]) werden im Extractionsrohr mit Petroläther [2]) bis zur Entfernung des Fettes percolirt. Das entfettete, bei gelinder Wärme getrocknete Pulver wird in einem trocknen tarirten Medicinglas von 250 *cc* Inhalt mit 100 *g* Aether übergossen, nach etwa 10 Minuten

---

[1]) Sieb IV der Ph. Helv. Ed. III oder Sieb V des deutschen Arzneibuches.

[2]) Derselbe löst kein Alkaloid oder nur verschwindende Spuren davon.

eine Anreibung von 1 *g* gebrannter Magnesia mit 20 *cc* Wasser zugefügt und die Mischung sofort anhaltend und kräftig geschüttelt. Das Schütteln wird während einer halben Stunde öfters wiederholt, und hierauf werden 80 *g*, oder wenn es nicht möglich sein sollte so viel zu erhalten, 72 oder 76 *g* der Aetherlösung[1]) abgegossen. Sollte dieselbe — was selten der Fall ist — nicht genügend klar sein, so lässt man sie noch einige Stunden absetzen und schüttelt dann die klare Lösung im Scheidetrichter mit halbprocentiger Salzsäure aus. Da das Alkaloid der Aetherlösung nur schwierig entzogen wird, macht man eine vierte Ausschüttelung mit 10 *cc* der verdünnten Salzsäure und prüft hiervon eine kleine Probe mit Mayer'schem Reagens. Tritt Trübung ein, so muss nochmals ausgeschüttelt werden. Eine leichte Trübung der sauren wässrigen Flüssigkeit ist für das weitere Verfahren ohne Bedeutung. Bei stärkerer Trübung filtrirt man durch ein kleines, befeuchtetes Filter, erforderlichen Falles nachdem man die Flüssigkeit mit einer Messerspitze voll Talkpulver, welches vorher mit Salzsäure behandelt und dann ausgewaschen wurde, geschüttelt hat.

Die saure Lösung wird mit dem gleichen Volumen Aether und Ammoniak im Ueberschuss geschüttelt, wobei das Alkaloid in den Aether übergeht. Man wiederholt das Ausschütteln mit etwas geringeren Mengen Aether noch zweimal, filtrirt die vereinigten ätherischen Auszüge, destillirt den Aether ab, trocknet den Destillationsrückstand und wägt. Chloroform oder Chloroformäther lassen weniger reines Alkaloid gewinnen, auch Essigäther empfiehlt sich nicht an Stelle des Aethers, weil er Chlorammonium aufnimmt.

Nach Keller existirt nur ein Mutterkornalkaloid, das Ergotinin Tanret's, das Cornutin Kobert's, das Pikrosklerotin Dragendorff's und Blumberg's sind identisch mit demselben, beziehungsweise mit einem etwas zersetzten Producte. Das Keller'sche Alkaloid ist, einmal krystallinisch geworden, in Aether ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Chloroform und Alkohol. In Wasser ist es unlöslich und fällt daher aus der alkoholischen Lösung auf Wasserzusatz aus. In Petroläther ist es unlöslich und kann aus seiner ätherischen Lösung durch Petroläther in weissen Flocken gefällt werden. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt eine starke bläulich-violette Fluorescenz, welche besonders nach dem Ansäuern deutlich hervortritt.

---

[1]) Je 4 *g* derselben entsprechen 1 *g* Mutterkorn.

Die alkoholische, mit Wasser bis zur starken Trübung versetzte Lösung des Alkaloides zeigt nur schwach bitteren Geschmack und reagirt schwach, aber deutlich alkalisch. Mit Säuren verbindet sich das Alkaloid zu neutralen Salzen. Dieselben können erhalten werden, indem man die Lösung des Alkaloides in Chloroform mit einer ätherischen Lösung der betreffenden Säure versetzt, worauf die in Aether unlöslichen Salze sofort ausfallen. Man sammelt dieselben auf einem Filter, befreit durch Waschen mit Aether von überschüssiger Säure und trocknet. Dabei ist helles Tageslicht zu vermeiden, denn die Salze sind lichtempfindlich, jedoch nicht hygroskopisch. Hydrochlorid, Tartrat, Citrat sind in Wasser leicht, schwer dagegen in verdünnten Säuren löslich. Aus der neutralen oder schwach sauren Lösung der Salze kann das Alkaloid durch Chloroform ausgeschüttelt werden, am leichtesten, wenn beide Flüssigkeiten auf 50° C. erwärmt werden. Dagegen gibt die saure Lösung an Aether nur sehr wenig Alkaloid ab.

Die wässrige Lösung des Hydrochlorides 1 : 1000 wird gefällt durch Ammoniak, Kalium-, Natrium- und Baryumhydroxyd; im Ueberschuss der drei letztgenannten ist der Niederschlag löslich, nicht in überschüssigem Ammoniak. Dieselbe neutrale oder schwach saure Lösung wird durch die bekannten Alkaloidreagentien[1]) gefällt.

Die Alkaloidlösung 1 : 5000 wird sofort oder nach einiger Zeit gefällt durch Pikrinsäure, Jodjodkalium, Bromwasser, Gerbsäure und Ferridcyankalium. Kaliumquecksilberjodid (Mayer'sche Lösung) bewirkt noch Fällung einer Lösung 1 : 10000 und starke Opalescenz in einer Lösung 1 : 20000.

Uebergiesst man einige Milligramme des Alkaloides mit circa 1 *cc* concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich das Alkaloid gelb bis bräunlich und löst sich mit gelblicher Färbung, welche um so heller ist, je reiner das Alkaloid war. Diese Lösung nimmt nach einigen Stunden eine sehr schöne, violettblaue Färbung an, welche erst nach mehreren Tagen erblasst. Dieselbe tritt am reinsten und raschesten bei Verwendung von nur sehr wenig Alkaloid ein. Die Lösung des Alkaloides in concentrirter Schwefelsäure gibt mit Kaliumbichromat, Kaliumnitrat, Kaliumpermanganat und Ferridcyankalium keine auffallende Färbung;

---

[1]) Platinchlorid, Goldchlorid, Kaliumbichromat, Jodjodkalium, Bromwasser, Ferro- und Ferridcyankalium, Tannin, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumquecksilberjodid, Jodkalium und Quecksilberchlorid.

bringt man zu derselben jedoch an einem Glasstäbchen ein Tröpfchen Eisenchloridlösung, so nimmt die Mischung beim Umrühren eine intensiv orangerothe Färbung an, welche bald in ein tieferes Roth übergeht, während sich die Randzone der Flüssigkeit bläulich bis bläulichgrün färbt. Am schönsten tritt die Reaction bei 2—3 *mg* Alkaloid auf, die prächtig rothe Färbung hält dann länger an und zeigt einen violetten Schimmer; die Randzone zeigt ein zartes Blau, dann färbt sich die Lösung violett, schliesslich violettgrau unter Trübung durch ausgeschiedene Flöckchen. Nimmt man mehr, etwa 5 *mg* Alkaloid, so geht die rothe Färbuug rasch in braunroth über, die Randzone färbt sich mehr bläulichgrün, dann nimmt die ganze Flüssigkeit eine schmutziggrüne Farbe an, während oft ein schmaler, schön rosenrother Saum auftritt, endlich stellt sich neben starker Trübung eine schmutzig graubraune Färbung ein. Die prächtig orangerothe Färbung und die bläuliche bis bläulichgrüne Randzone sind stets zu beobachten und für das Mutterkornalkaloid in hohem Grade charakteristisch.

Keller fand in 6 verschiedenen Handelssorten Secale cornutum 0,095; 0,130; 0,157; 0,205; 0,245; 0,225 % Alkaloid, und zwar in der russischen Droge am meisten, in der schweizerischen nur sehr wenig, trotzdem letztere ganz frisch geerntèt war. Ein mindestens 2 Jahre altes Mutterkorn enthielt immer noch 0,165 % Alkaloid.

Ueber Alkaloidbestimmungen mit Hülfe von Jodkaliumquecksilberjodid haben A. Grandval und H. Lajoux[1]) schätzenswerthe Mittheilungen gemacht. Zur Ausführung einer Bestimmung werden nach den Verfassern 100 *g* der pulverisirten Substanz mit eben so viel Bleiessig gut durchtränkt und nach etwa 5 Minuten in einen Deplacirapparat fest eingestopft. Durch die Bedandlung mit Bleiacetat sollen die Alkaloidverbindungen in Alkaloidacetate und die eiweissartigen, sowie färbenden Verbindungen grösstentheils in unlösliche Bleiverbindungen übergeführt werden.

Man deplacirt nun mit (etwa 600 *cc*) Wasser bis zur Erschöpfung der Substanz, das heisst bis die letzt abgelaufene Flüssigkeit nach Ausfällung des Bleies mit verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumquecksilberjodidlösung keinen Niederschlag mehr gibt. Ist die Substanz erschöpft, so wird die gesammte das Alkaloid enthaltende Flüssigkeit durch Versetzen mit Schwefelsäure von Blei befreit und dann mit Kaliumquecksilberjodid-

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim.; durch Pharm.-Ztg. **38**, 568.

lösung in hinreichender Menge gefällt. Der so erhaltene Niederschlag enthält ausser den Alkaloiden noch Eiweiss- und Farbstoffe. Er wird gut ausgewaschen, alsdann mit Cyankalium im Ueberschuss und etwas Aetznatron versetzt und die Mischung mit Aether oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel ausgeschüttelt[1]) bis zur Erschöpfung. Den vereinigten Auszügen wird das Alkaloid durch verdünnte (1 : 10) Schwefelsäure und wiederholtes Waschen mit Wasser entzogen und schliesslich die saure Lösung, welche erforderlichenfalls durch Ausschütteln mit Aether gereinigt werden kann, mit Natronlauge übersättigt, das Alkaloid mit frischem Aether aufgenommen und die ätherische Lösung verdunstet. Die so erhaltenen Alkaloide sind meist krystallinisch.

Man kann aus dem Kaliumquecksilberjodidniederschlag das Alkaloid auch so gewinnen, dass man den Niederschlag tropfenweise mit Natriumsulfidlösung behandelt, bis eben ein geringer Ueberschuss des letzteren durch Bleipapier — sogenanntes Polkapapier — angezeigt wird. Man lässt nun unter bisweiligem Umrühren eine halbe Stunde stehen, fügt dann Schwefelsäure im Ueberschuss zu, wäscht den Niederschlag gut aus, setzt dem Filtrate überschüssiges Alkali zu, schüttelt mit Aether oder erforderlichen Falls mit einem anderen entsprechenden Lösungsmittel aus und verfährt im Uebrigen wie oben angegeben.

Zur Bestimmung der flüssigen Alkaloide, mit Ausnahme des Sparteïns, eignet sich das Verfahren nicht. Auch Atropin, welches durch Kaliumquecksilberjodid nicht gut gefällt wird, bestimmt man besser nach einem anderen Verfahren.

Die Reactionen des Galbanum-Harzes und seine Zusammensetzung hat Adolf Conrady[2]) studirt. Es gelang ihm in seiner Waare 0,25 % freies Umbelliferon[3]) nachzuweisen, und zwar durch Behandlung mit 50 procentiger Lösung von Natriumsalicylat, welche das Umbelliferon leicht löst. Durch Zusatz von Kalilauge wurde das gelöste Umbelliferon in Umbellsäure übergeführt, die Salicylsäure ausgefällt und die Umbellsäure gereinigt. Die blaue Fluorescenz, welche man durch Behandeln von Galbanum mit Ammoniak erhält, ist auf den Gehalt desselben an Umbelliferon zurückzuführen. Auch die Grünfärbung des Galbanums beim Erwärmen mit Kalilauge und Chloroform ist verursacht

---

[1]) Zusatz einiger Tropfen Olivenöl soll eine schnellere Trennung der Aetherschicht bewirken.

[2]) Pharm.-Ztg. **39**, 362.

[3]) Neben etwa 20 % gebundenem Umbelliferon.

durch das Umbelliferon, welches in Umbellsäure übergeführt wird. Letztere gibt mit Kalilauge und Chloroform die durch ihr Absorptionsspectrum charakterisirte Grünfärbung.

Die Violettfärbung, welche Galbanum beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure zeigt, wurde bisher einem Gehalte des Gummiharzes an Resorcin zugeschrieben. Sie hat jedoch mit Resorcin nichts gemein und kommt auch nicht dem eigentlichen Harze zu, sondern dem ätherischen Oele; der dieselbe bedingende Bestandtheil scheint auch in anderen ätherischen Oelen vorhanden zu sein, zum Beispiel in Oleum Valerianae, ist jedoch bis jetzt noch nicht isolirt.

Das von ätherischem Oel und Umbelliferon freie Reinharz des Galbanums ist weiss, amorph und zeigt die charakteristischen Galbanumreactionen nicht mehr. Verfasser glaubt, dasselbe als Umbelliferon-Galbaresinotannoläther ansprechen zu müssen.

Zur Prüfung der ätherischen Extracte — Extractum Filicis und Extractum Cubebarum — auf Kupfergehalt eignet sich nach Hell & Cie.[1]) das Verfahren des deutschen Arzneibuches[2]) nicht, da auch bei verhältnissmässig grossem Kupfergehalt derselbe[3]) nicht zur Reaction kommt. Soll nun das Einäschern umgangen werden, so empfehlen Verfasser für die genannten Extracte folgenden Weg zum Nachweise eines Kupfergehaltes: 10 *g* Extract werden in einem 100 *cc* fassenden Kölbchen in der gleichen Menge Aether gelöst und dann mit 30 *cc* alkoholischer Normal-Natronlauge eine Stunde lang nahe am Sieden erhalten, eventuell unter Anwendung eines kleinen Rückflusskühlers. Nach Beendigung des Erhitzens übersättigt man mit 10 *cc* concentrirter Salzsäure, lässt eine Weile stehen, fügt dann 50 *cc* heisses Wasser zu, mischt durch Schütteln, verjagt den Weingeist durch Verdampfen im Porzellanschälchen, filtrirt durch ein angefeuchtetes Filter in ein anderes Schälchen, färbt mit Lackmus, neutralisirt durch Ammoniak, Natron oder dergleichen, und kann nun, ohne durch Säuredämpfe belästigt zu werden, auf 10 *cc* abdampfen. Dieser 10 *cc* betragende Verdunstungsrückstand wird im Reagensglase mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert und diese Flüssigkeit mit blankem Eisendraht auf Kupfer geprüft.

---

[1]) Pharm.-Ztg. **39**, 370.

[2]) S. 94 desselben heisst es: „Ein blankes Eisenstäbchen, welches in die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte und zum Aufkochen erhitzte Extractlösung (1 = 4) gebracht ist, darf nach dem Erkalten nicht röthlich gefärbt erscheinen."

[3]) Wegen der Unlöslichkeit der genannten beiden Extracte in angesäuertem Wasser. W. L.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Hintanhaltung der Harngährung ist für viele Untersuchungen des Harns erwünscht, für die Aciditätsbestimmung unentbehrlich. Nach R. Huguet[1]) genügen die gebräuchlichen Mittel der Sterilisirung und Desinfection dieser Aufgabe nur unvollkommen, da sie die Eigenschaften des Harns wesentlich verändern. Als vergleichsweise brauchbar erwiesen sich ein Zusatz von Quecksilberjodid (0,01 *g* mit 0,2 *g* Jodkalium auf 250 *cc* Harn) und von Sublimat (0,2 *g* auf 250 *cc* Harn), weniger schon von Fluorammonium (0,5 *g* auf 250 *cc* Harn) noch weniger von Chloroform.

Die Stickstoffbestimmung im Harn nach Schneider-Seegen, welche in neuerer Zeit durch das Kjeldahl'sche Verfahren verdrängt worden ist, hat neuerdings Fritz Voit[2]) als bequemer und rascher ausführbar und nicht minder zuverlässig warm empfohlen. Er beschreibt die in C. Voit's Laboratorium seit Jahren erprobte Form der Ausführung in deren Einzelheiten und erörtert die gegen das Verfahren erhobenen Bedenken, wobei er namentlich auch die Befürchtung zurückweist, dass die Anwesenheit der Kynurensäure, welche mit der Natronkalkmethode viel zu geringe Stickstoffzahlen liefert, bei Untersuchung von Hundeharn die Resultate merklich beeinflusst.

Bestimmung des Gesammtschwefels in thierischen Geweben und im Harn. Zur Bestimmung des Schwefels in Geweben benutzt H. Schulz[3]) das Verfahren von P. Claësson[4]), das auf Verbrennung der schwefelhaltigen Substanz im Salpetersäuredampf und Wägung der Summe der vorhandenen und der neu gebildeten Schwefelsäure als Baryumsulfat beruht. Es liefert bei Verwendung der verschiedensten Organe gut unter einander übereinstimmende Zahlen und ist viel rascher und bequemer ausführbar als andere in diesem Fall anwendbare Methoden. Kommt frisches Gewebe zur Verwendung, so muss es in zerkleinertem Zustand in einer Papierpatrone verbrannt werden. Man muss dann sehr sorgfältig darauf

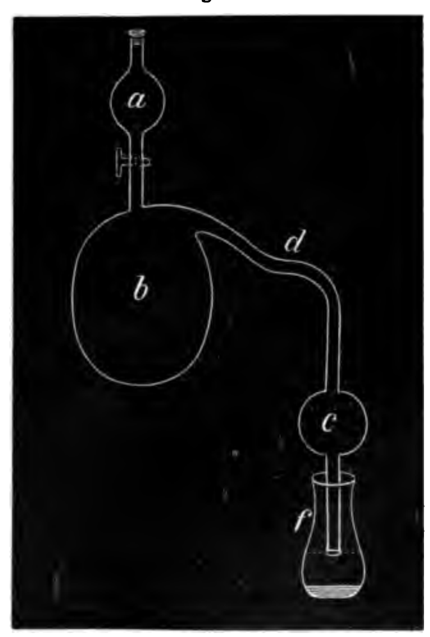
---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **29**, 217.
2) Zeitschrift f. Biologie **31**, 168.
3) Pflüger's Archiv f. d. gesammte Physiologie **54**, 555.
4) Diese Zeitschrift **26**, 371 und namentlich **27**, 225.

achten, dass das austretende Wasser nicht eine stärker erhitzte Stelle des Verbrennungsrohrs trifft und zum Zerspringen bringt. Zweckmässiger ist die Verbrennung getrockneten Materials. Man trocknet erst bei 50 bis 70°, dann bei 100°, pulvert den Rückstand möglichst fein, mischt auf's innigste und bringt ihn dann bei 105 bis 110° auf constantes Gewicht. Das sehr hygroskopische Pulver ist über Aetzkali aufzubewahren. Am sichersten ist es, die zur Verbrennung bestimmte Probe im gewogenen Schiffchen nochmals bei 105 bis 110° zu trocknen, in einem Trockengläschen von bekanntem Gewicht auskühlen zu lassen und nochmals zu wägen.



Fig. 5.



Zur Bestimmung des Gesammtschwefels im Harn bedient sich H. Schulz[1]) eines Verfahrens, das im Gegensatz zu der sonst nöthigen Veraschung mit Soda und Salpeter eine beliebige Anzahl von Harnproben neben einander zu verarbeiten gestattet ohne besonderer Aufsicht zu benöthigen.

Er benutzt dazu einen Destillirapparat[2]) von der in Fig. 5 dargestellten Form. Der Gang der Untersuchung ist folgender:

Zunächst lässt man bei geöffnetem Hahn durch a 10 *cc* Harn in b einfliessen, wäscht a mit einigen Tropfen Wasser nach, schliesst den Hahn und setzt den Apparat in ein Sandbad, so dass die Mündung von d etwas unter das Niveau des in f befindlichen destillirten Wassers reicht. Darauf füllt man in die Kugel a 10 *cc* reine rauchende Salpetersäure. Durch Oeffnen des Hahnes lässt man die Säure in den Harn einfliessen bis auf einen geringen Theil, der die Communication von b nach a abschliesst und schliesst den Hahn. Hierauf mischt man, um späteres

[1]) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie **57**, 57.
[2]) Zu beziehen von Greiner & Friedrichs in Stützerbach i. Th.

Stossen zu verhüten, Harn und Säure durch vorsichtiges Umschütteln, wobei jedoch die Mündung von d stets unter Wasser bleiben muss. Dann wird das Sandbad mittelst einer grossen Gasflamme erhitzt. Ist die Destillation im Gang, so steigt immer wieder das Wasser in d zurück, ohne jedoch über die Kugel c hinauszukommen. Zum Schluss, wenn sich bereits Harnsalze ausgeschieden haben, entwickeln sich in b rothe Dämpfe und man sieht die Schwefelsäure in dicken öligen Tropfen durch d abfliessen. Ist die Zersetzung des Harns beendet, so bleibt in b ein wenig schneeweisse Schmelze. Man lässt dann erkalten (längeres Erhitzen ist übrigens nicht von Nachtheil), löst den Rückstand in mässig verdünnter Salzsäure, spült den Inhalt von f mit dieser Lösung und dem zum Nachspülen des ganzen Apparates nöthigen Wasser in ein Becherglas und führt die Bestimmung der Schwefelsäure in bekannter Weise durch Wägung als Baryumsulfat zu Ende.

Für die Erzielung guter Ergebnisse muss der Salpetersäurezusatz so gewählt sein, dass der grösste Theil der organischen Bestandtheile des Harns schon während der Destillation zerstört wird. Es darf nicht zuletzt zu einer plötzlichen Verbrennung kommen, wobei in der Regel etwas kohliger Rückstand bleibt. Bei einem Harn von 1,030 specifischem Gewicht ist das angegebene Verhältniss von gleichen Theilen Harn und Salpetersäure das zweckentsprechende. Ist der Harn concentrirter, so kann er entweder verdünnt oder ein grösserer Salpetersäurezusatz gewählt werden. Die von Schulz mitgetheilten Belege sprechen für die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Nachweis und Bestimmung von Brom und Jod im Harn. Zur Bestimmung des Broms verascht A. Nicolle[1]) 50 *cc* Harn vorsichtig nach Zusatz von 2 *g* Kalihydrat bei Rothgluth, nimmt den Rückstand mit siedendem Wasser auf, bringt das Filtrat auf 40 *cc*, fügt 10 *cc* reine Schwefelsäure und 20 *g* Kaliumbichromat hinzu und destillirt aus einer Retorte in vorgelegte und gut gekühlte 4procentige Jodkaliumlösung ab. Das frei gemachte Jod wird mit Thiosulfat zurücktitrirt. Der störende Einfluss von beim Einäschern sich bildendem Sulfid soll entweder durch vorherige Entfernung der Sulfate des Harns mit Chlorbaryum[2]) beseitigt

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **28**, 298; durch Chem. Centralblatt 1893, II, S. 1032.

2) Im Hinblick auf die Anwesenheit gepaarter Schwefelsäuren und anderer direct mit Chlorbaryum nicht fallender Schwefelverbindungen kann dieses Vorgehen seinen Zweck nur sehr unvollkommen erreichen. H.

werden oder durch Zerlegung in der Asche, indem man diese mit ein wenig Oxalsäure kocht.

Behufs Bestimmung des Jods destillirt Nicolle die wässerige Lösung der Asche nach sorgfältigem Neutralisiren mit Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumbichromat. Der Rückstand kann nach Ansäuern mit Schwefelsäure zur Brombestimmung benutzt werden.

Mit Nachweis und Bestimmung von Jod im Harn hat sich ferner H. Sandlund[1]) beschäftigt. Er fand, dass das sonst gebräuchliche Verfahren, das auf Freimachen des Jods durch salpetrige Säure und Nachweis des Jods beruht, an Empfindlichkeit die anderen für den Harn angegebenen Nachweismethoden, unter anderen auch jene von A. Jolles[2]), übertrifft. 5 *cc* eines Harns, der auf 100 *cc* 0,001 *g* Jodkalium (= 0,000765 *g* Jod) enthält, färben nach Zusatz von 1 *cc* vierfach verdünnter Schwefelsäure und 1 bis 3 Tropfen einer 0,2 procentigen Natriumnitritlösung Schwefelkohlenstoff oder Chloroform noch deutlich rosa.

Zur quantitativen Bestimmung bedient sich Sandlund nachstehender vergleichsweise einfacher Methoden:

I. Von nicht zu jodarmen Harnen werden 25 bis 50 *cc* mit Salpetersäure stark angesäuert und unter Umrühren mit so viel 5 procentiger Silbernitratlösung versetzt, dass das Filtrat keine Jodreaction mehr liefert. Nach etwa halbstündigem Digeriren auf dem Wasserbad wird erkalten gelassen, der Niederschlag auf ein kleines Filter gebracht und bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Dann wird Filter und Niederschlag in einen etwa 100 bis 200 *cc* fassenden Kolben gebracht und nach Zusatz von 8 *cc* Wasser mit 4 *cc* 25 procentiger Salzsäure und 2 *g* Zinkstaub unter Schräghaltung des Kolbens in der Wärme reducirt. Nach beendeter Reduction wird heiss in einen Destillationskolben von 100 *cc* Inhalt filtrirt, bis zu einem Volum von 35 bis 40 *cc* nachgewaschen, dann die Flüssigkeit nach Zusatz von 3 bis 4 *g* krystallisirten Eisenchlorids der Destillation unterworfen. Behufs Auffangen der Joddämpfe wird der Kolben mit einem genau passenden, am besten entsprechend aufgeschliffenen Ableitungsrohr verbunden, das in eine kühl gehaltene Jodkaliumlösung taucht. Die Destillation muss namentlich im Beginn sorgfältig überwacht werden, um einerseits Ueberschäumen, andererseits Zurücksteigen der vorgelegten Lösung hintanzuhalten. Sind

[1]) Archiv d. Pharmacie **232**, 177. Vergl. diese Zeitschrift **33**, 544.

[2]) Diese Zeitschrift **30**, 289. Vergl. hierzu übrigens diese Zeitschrift **33**, 543.

etwa zwei Drittel der Flüssigkeit übergegangen, was in 20 bis 30 Minuten geschehen ist, so wird das Jod im Destillat mit $^1/_{50}$ bis $^1/_{100}$ Normal-Thiosulfatlösung titrirt. Um die störende Beimengung von Harnsäure zu vermeiden, ist das Ansäuern des Harns, Fällen mit Silbernitrat und Auswaschen des Niederschlags am selben Tage auszuführen.

II. Bei geringem Jodgehalt des Harns wird die Bestimmung in der Harnasche vorgenommen. Eine ausreichende Menge Harn wird nach Zusatz von Natriumcarbonat (1 *g* wasserfreies Salz auf 100 *cc*) in einer Platinschale zur Trockne gebracht, dann vorsichtig verascht, die Asche mit wenig Wasser aufgenommen, in den Destillationskolben gebracht und hier erst mit verdünnter Salzsäure sauer gemacht und zur Verjagung der Kohlensäure gelinde erwärmt, dann wie oben nach Zusatz von Eisenchlorid destillirt und weiter behandelt. In der Asche dürfen keine Reste organischer Substanz zurückbleiben, da die Resultate sonst zu hoch ausfallen. Das Veraschen kann daher zweckmässig in zwei Absätzen vorgenommen werden, indem man erst verkohlt, die Kohle mit heissem Wasser erschöpft und dann weiss brennt.

Zum Nachweis des Acetons im Harn. Die von E. Salkowski vor einiger Zeit hervorgehobene Erscheinung, dass stark angesäuerter und anhaltend erhitzter Harn viel mehr jodoformgebende Substanz (gewöhnlich als Aceton angesehen) liefert, als bei schwachem Ansäuern und kurzer Destillation, gab demselben Beobachter[1]) Anlass, das Verhalten von verschiedenen Kohlehydraten (Dextrose, Rohrzucker, Lävulose) in gleicher Richtung zu untersuchen. Dieselben lieferten bei Destillation mit Säure insgesammt Flüssigkeiten, welche die bekannten Acetonreactionen, daneben aber auch die Reductionsproben der Aldehyde und auch die Gelbfärbung beim Erhitzen mit Alkali darboten. Vermuthlich lag Acetaldehyd vor. Da die üblichen Acetonproben auch mit Aldehyd erhalten werden, der Harn überdies regelmässig kleine Mengen von Kohlehydraten enthält, so ist, wie Salkowski nochmals hervorhebt, bei Untersuchung des Harns auf Aceton starkes Ansäuern und anhaltende Destillation unzulässig.

In Betreff der Reynolds-Gunning'schen Probe[2]) — Zusammenbringen der zu prüfenden Flüssigkeit mit Sublimat und alkoholischer Kalilauge, dann Untersuchung des Filtrats auf in Lösung gegangenes

---

[1]) Pflüger's Archiv f. d. gesammte Physiologie **56**, 339.
[2]) Diese Zeitschrift **24**, 150.

Quecksilberoxyd mit Schwefelammonium — weist Salkowski darauf hin, dass die Probe bei geringem Acetongehalt ausbleiben kann, weil das entstehende Schwefelkalium Quecksilbersulfid in Lösung hält. Salkowski empfiehlt daher bei negativem Ausfall der Probe die Flüssigkeit mit Salzsäure anzusäuern, worauf neben Schwefel etwa vorhandenes, schwarzes Quecksilbersulfid ausfällt.

Bestimmung des Zuckers in thierischen Flüssigkeiten. Für die Ausfällung der Eiweisskörper des Blutes behufs Zuckerbestimmung zog V. Harley[1]) neben anderen Verfahren den Zusatz von Quecksilberchlorid in Verwendung. Der Sublimateiweissniederschlag wurde sorgfältig ausgewaschen und in den von Quecksilber befreiten vereinten und eingeengten Filtraten fand Harley durch Titrirung nach Knapp dem Blut zugesetzten Zucker bis auf 0,6 bis 7,2 % wieder. Der Verlust war um so geringer, in je feineren Flocken sich das Eiweiss abschied und je rascher das Blut verarbeitet wurde.

Ein ganz ähnliches, etwas abgekürztes Verfahren beschrieb F. Schenck[2]). 50 *cc* Blut werden im Messcylinder mit 100 *cc* 2procentiger Salzsäure und 100 *cc* 5procentiger Sublimatlösung versetzt, filtrirt, das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Quecksilber befreit und neuerlich filtrirt. 150 *cc* der erhaltenen Flüssigkeit werden dann mit Hülfe eines Luftstroms von Schwefelwasserstoff befreit und nach entsprechendem Einengen zur Titration nach Knapp verwendet.

Das Verfahren gibt nach Erfahrungen in meinem Laboratorium bei grosser Bequemlichkeit nicht schlechtere Resultate als die übrigen in gleicher Richtung benutzten Methoden.

Eine ausführliche Besprechung der Fehlerquellen des Zuckernachweises im Harn hat Neumann-Wender[3]), namentlich im Hinblick auf den Uebergang von Arzneistoffen und ihren Umwandlungsproducten in den Harn, geliefert.

Nachweis und annähernde Bestimmung von Gallenfarbstoff. Nach Angabe von A. Jolles[4]) zeigt reines Bilirubin einen Absorptionsstreifen zwischen D und E, Biliverdin einen Streifen knapp vor D und einen

---

1) Journ. of physiology **12**, 391.
2) Pflüger's Archiv f. d. gesammte Physiologie **55**, 203.
3) Pharmaceutische Post **26**, 573, 614.
4) Pflüger's Archiv f. d. gesammte Physiologie **57**, 9.

eiten zwischen D und E, daneben besteht in beiden Fällen diffuse ›sorption an den Enden des Spectrums.

Ferner hat Jolles[1]) ein Verfahren zur annähernden Bestimmung s Bilirubins in Galle und Harn ausgearbeitet. Dasselbe gründet sich f die Beobachtung, dass Bilirubin bei Einwirkung von alkoholischer ${}_{00}$Normaljodlösung quantitativ in einen grünen Farbstoff[2]) übergeführt rd, wobei auf 1 Molecül Bilirubin 4 Atome Jod verbraucht werden. ; lässt bei Untersuchung von Galle unmittelbare Verwendung zu. In ›treff der Einzelheiten verweise ich auf das Original. Bei Anwendung f icterischen Harn setzt es wegen der Fähigkeit verschiedener normaler d pathologischer Harnbestandtheile Jod aufzunehmen, die vorherige ›lirung des Gallenfarbstoffs voraus.

Diese lässt sich in ähnlicher Weise erzielen, wie sie Jolles behufs s qualitativen Gallenfarbstoffnachweises[3]) angegeben hat. In einen lindrisch geformten, graduirten Scheidetrichter werden zunächst 5 *cc* ıloroform, dann je nach dem Gallenfarbstoffgehalt 5 bis 25 *cc* des klar trirten Harns, hierauf 10 *cc* einer 20procentigen Chlorbaryumlösung d 2 *cc* 2procentiger Schwefelsäure gebracht und das Volumen wird mit asser auf 50 *cc* ergänzt. Dann wird mehrere Minuten kräftig geschüttelt, Minuten absitzen gelassen, worauf 4 *cc* des sich absetzenden Gemenges n Niederschlag und Chloroform durch den Trichterhahn abgelassen ›rden. Nach neuerlichem Zusatz von 5 *cc* Chloroform wird der ganze ›rgang wiederholt und so auch ein drittesmal, nur dass jetzt beim olassen eine möglichst vollständige Trennung des Chloroforms von der ›erstehenden Flüssigkeit erzielt werden muss. Die Chloroformauszüge ›rden in einem etwa 200 *cc* fassenden Erlenmeyer'schen Kölbchen vernigt und unter Umschwenken tropfenweise mit alkoholischer $^1/_{100}$Normalllösung versetzt, bis die Lösung einen gleichmässig grünen Farbenton igt. Hierauf setzt man 2 *cc* frische Stärkelösung hinzu. Tritt Blau-

---

[1]) Ebenda und Wiener medicinische Wochenschrift 1894, No. 20 u. 21.

[2]) Jolles betrachtet diesen Farbstoff als Biliverdin, ohne jedoch ausser dem ectroskopischen Verhalten Gründe für diese Annahme beizubringen. Der Hin›is auf die von Maly beschriebene Ueberführung von Bilirubin in Biliverdin ittelst Broms ist hier um so weniger schlagend, als sich der von Maly als Bilirdin angesehene Körper nachträglich als ein Bromsubstitutionsproduct heraus›stellt hat. (Vergl. Maly in Wiener Sitzungsberichten 1872, Bd. 72, 3. Abth., ›toberheft).

[3]) Diese Zeitschrift 33, 503.

färbung ein, so titrirt man den Jodüberschuss mit $^1/_{100}$ Natriumthiosulfatlösung zurück. Im andern Fall setzt man den Jodzusatz so lange fort, bis die Chloroformlösung einen blauen Stich zeigt, worauf der geringe Jodüberschuss durch 2—3 Tropfen des Thiosulfats zurückgenommen wird. 1 *cc* der Jodlösung zeigt 0,00144 *g* Bilirubin an.

Werden mehr als 10 *cc* Jodlösung verbraucht, so ist die Bestimmung mit einer geringeren Harnmenge zu wiederholen. Normale und pathologische, aber nicht icterische Harne verbrauchen nach Jolles' Erfahrungen bei der angegebenen Verarbeitung 0,0 bis 0,8 *cc* Jodlösung auf 100 *cc*.

Bestimmung von Eiweiss in thierischen Flüssigkeiten. L. Ruizand[1]) hat beobachtet, dass die Eiweissbestimmung nach Méhu[2]) zu um so grösseren Verlusten führt, je concentrirtere Phenollösungen zum Auswaschen benutzt werden. Durch Verwendung von bloss 3—4 procentiger Phenollösung, die kaum noch Eiweiss löst, kann dieser Uebelstand nahezu ganz vermieden und zugleich besseres Filtriren erzielt werden.

Das auf den Kliniken sehr allgemein zur annähernden Eiweissbestimmung im Harn benutzte Verfahren von Esbach[3]) ist von A. Grutterink[4]) und O. Rössler[5]) auf seine Genauigkeit geprüft und als durchaus unzuverlässig befunden worden.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Zum Nachweis des Arsens nach dem Verfahren von Fresenius und v. Babo hat A. Blemqvist[6]) eine kleine Notiz veröffentlicht. Verdunstet man nämlich den das Schwefelarsen enthaltenden ammoniakalischen Auszug unter Zugabe von etwas Natriumbicarbonat, so erhält man einen lockeren Rückstand, welcher sich leicht abschaben und mit Cyan-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **29**, 364.
2) Diese Zeitschrift **8**, 522.
3) Diese Zeitschrift **26**, 122.
4) Nederl. Tijdschr. voor Pharmazie **6**, 75.
5) Apotheker-Zeitung **14**, 293.
6) Nordisk Farm. Tidsskr. 1894, No. 5; durch Apotheker-Zeitung **9**, 257.

kalium etc. weiter verarbeiten lässt. Wenn man statt des Bicarbonates Soda nimmt, hängt der Verdunstungsrückstand den Gefässwandungen stark an und lässt sich von denselben schlecht entfernen.

Zum Nachweise von Blutflecken, besonders neben Rost, empfehlen Mecke und Wimmer[1]) die Beobachtung des Absorptionsspectrums von Oxyhämoglobin in folgender Weise: Einige Partikelchen des auf Eisen befindlichen Fleckes werden auf einen Objectträger gebracht, mit einem kleinen Tropfen Wasser betupft und kurze Zeit auf etwa 30° C. erwärmt, wobei das verdunstete Wasser wieder ersetzt wird. War der Fleck alt und in dünner Schicht eingetrocknet, so ist der grösste Theil des Blutfarbstoffs zu Methämoglobin oxydirt; um ihn wieder in Oxyhämoglobin überzuführen, setzt man zu der Lösung auf dem Objectträger mittelst eines fein ausgezogenen Glasstabes eine Spur einer Lösung von Weinsäure, Eisenvitriol und überschüssigem Ammoniak. Neben den Tropfen legt man alsdann auf den Objectträger ein Pferdehaar und darüber ein Deckgläschen. Durch vorsichtiges Aufheben der aufliegenden Kante bringt man den Flüssigkeitstropfen in die Mitte des Deckgläschens und schiebt ein zweites Pferdehaar unter dasselbe. Der Tropfen bildet nun ein Säulchen zwischen Objectträger und Deckglas, dessen Höhe nur 1 *mm* zu betragen braucht, um die Beobachtung des Absorptionsspectrums zu sichern. Man kann so mit 0,5 Cubikmillimeter oder nur 0,0005 *g* Flüssigkeit operiren, deren Blutgehalt schon sehr gering sein darf, um noch sicher erkannt zu werden. Kann man zur Beobachtung keinen Mikrospectralapparat verwenden, was immer das Beste ist, so befestigt man die Ränder des Deckgläschens mit geschmolzenem Paraffin oder Wachs auf dem Objectträger, stellt das Object mit einem geeigneten System ein, entfernt Ocular sowie Beleuchtungsvorrichtung und bringt das Mikroskop in horizontale Lage. Man setzt nun vor das Mikroskop den Spectralapparat so, dass der Tubus des ersteren mit dem Spaltrohr des letzteren eine grade Linie bildet, beleuchtet das Object in geeigneter Weise und beobachtet das Absorptionsspectrum.

Sind die Flecken auf Zeug eingetrocknet, so digerirt man mit Wasser und fügt der auf ein geringes Volumen verdunsteten Flüssigkeit eine Spur Schwefelammonium zu, weil dieses die Umwandlung des

---

[1]) Pharm. Zeitung **38**, 536.

Methämoglobins rascher bewirkt. Bei Gegenwart von Rost ist das Reagens wegen der Bildung von Schwefeleisen nicht anwendbar.

Weniger scharfe Spectren erhält man nach dem Eintrocknen der Blutlösung auf einigen neben einander gelegten Leinfasern oder weissen Seidenfäden, wenn dieselben mit etwas Schwefelammonium haltendem Glycerin befeuchtet, mit Deckglas bedeckt und dann mikrospectralanalytisch untersucht werden.

Mit dem Zusatz der Reductionsflüssigkeiten muss man in allen Fällen vorsichtig sein, damit sich nicht Hämoglobin bildet, dessen Absorptionsband nicht so deutlich ist als die Absorptionsbänder des Oxyhämoglobins.

Befinden sich auf eisernen Gegenständen verdächtige Flecken, so gibt die Löslichkeit in Salzsäure häufig schon einen Anhalt bezüglich der Beschaffenheit. Erwärmt man nämlich einige Partikelchen des Untersuchungsobjectes auf dem Objectträger mit Salzsäure, so enthält bei Gegenwart von Blut die Lösung Flocken.

Die Guajakprobe auf Blut ist nach Mittheilungen von E. Laves neuerdings wieder von Schär[1]) empfohlen worden. Auch Schär erklärt die spectralanalytische Untersuchung, sowie die Darstellung der Häminkrystalle als die sichersten Methoden und bei Ausführung gerichtlicher Untersuchungen für unerlässlich; dennoch ist die Guajakprobe werthvoll.

Gegen die Guajakprobe hat man geltend gemacht, dass salpetrige Säure und andere Oxydationsmittel auch Guajaktinctur bläuen. Diese Körper reagiren aber bereits ohne Zusatz von Terpentinöl, unterscheiden sich also hinlänglich von Blut. Letzteres (ebenso Hämatin) übertragen aus ozonisirtem Blute Sauerstoff auf das Guajakharz, dessen Bestandtheil Guajakonsäure hierdurch blau gefärbt wird. Diese Fähigkeit, als Ozonüberträger zu wirken, behält das Blut auch, nachdem es auf 100° C. erhitzt worden ist; dieselbe ist daher nicht an ein im Blute vorhandenes Ferment gebunden.

Zum Nachweise geringer Mengen Blut versetzt Schär die zu untersuchende (wässrige) Flüssigkeit mit Guajaktinctur[2]) und filtrirt. Auf dem Filter bleibt fein vertheiltes Harz nebst den von demselben mitgerissenen Blutbestandtheilen, falls überhaupt Blut vorhanden war. Das Filter wird alsdann mit Hünefeld'scher Mischung[3]) geschüttelt; Blau-

[1]) Pharm. Zeitung **39**, 477.

[2]) 1 *g* Harz in 100 *cc* absolutem Alkohol gelöst.

[3]) Terpentinöl, Alkohol, Chloroform, von jedem 200 Theile; Eisessig, Wasser, von jedem zwei Theile.

·bung zeigt Blut an. Ein solches Blut und Harz enthaltendes Filter
nn jahrelang für die Reaction geeignet bleiben. Schär demonstrirte
ı dreissig Jahre lang aufbewahrtes Filter, welches Hünefeld'sche
schung noch immer stark bläute.

Ich kann die ausserordentliche Schärfe der Reaction auf Grund
ner Versuche bestätigen, doch habe ich bei meinen Versuchen wieder-
lt schwache, bisweilen auch stärkere Blaufärbung erhalten, wo die
genwart von Blut effectiv ausgeschlossen — die Anwesenheit geringster
engen Blausäuredampf im Laboratorium allerdings möglich, sonst aber
cht nachweisbar — war. Auch bei der von Schär empfohlenen
eise der Ausführung wird man sich also klar darüber sein müssen,
ss der negative Ausfall der Probe zwar für die Abwesenheit von Blut
weisend ist, ein positiver Befund aber noch nicht als sicherer Nach-
is gelten kann. W. L.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **H. Bayerlein**.

Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Molybdäns haben
lgar F. Smith und Philip Maas[1]) ausgeführt.

Ihre Bestimmungen gründeten sie auf die von Debray[2]) be-
achtete Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Molybdänsäure und
olybdänsaure Salze, wobei ein flüchtiges Hydroxychlorid des Molybdäns
n der Zusammensetzung MoO_3, $2HCl$ gebildet wird. Durch zahl-
iche Versuche haben die Verfasser festgestellt, dass die Zersetzung des
olybdänsauren Natriums im Salzsäuregasstrom quantitativ nach der
leichung $Na_2MoO_4 + 4HCl = 2NaCl + MoO_3, 2HCl + H_2O$ verläuft.

Zur Ausführung der Atomgewichtsbestimmung wurde von E. Merck
zogenes, reinstes molybdänsaures Natrium durch wiederholtes Um-
ystallisiren gereinigt und auf's Sorgfältigste auf die Abwesenheit von
ieselsäure, Sulfaten, Wolframverbindungen und kohlensauren Alkalien
prüft. Das so erhaltene, absolut reine Salz wurde äusserst sorgfältig
s zu constantem Gewicht getrocknet und in Exsiccatoren aufbewahrt.
as specifische Gewicht, in Alkohol bestimmt, wurde zu 6,9780 gefunden.

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **5**, 280.

[2]) Comptes rendus **46**, 1098; Liebig's Annalen **108**, 250.

Die zur Zersetzung verwandten Mengen dieses Salzes wurden in tarirten Porzellanschiffchen abgewogen und in böhmischen Glasröhren der Einwirkung von reinem, trockenem Salzsäuregas ausgesetzt. Letzteres wurde aus Kochsalz und reiner Schwefelsäure entwickelt, passirte zur Reinigung eine mit feuchtem Chlorsilber zur Hälfte gefüllte U-förmige Röhre, dann zwei Schwefelsäure enthaltende Waschflaschen, hierauf einen Thurm mit Chlorcalcium und schliesslich eine Röhre mit reiner Baumwolle. Das molybdänsaure Natrium wurde anfangs nur gelinde erwärmt, die Hitze allmählich auf 150—200° C. gesteigert, höhere Temperatur aber vermieden, und das sich verflüchtigende MoO_3, 2HCl in Wasser aufgefangen. Nachdem das in den Schiffchen zurückgebliebene Chlornatrium im langsamen Salzsäuregasstrom erkaltet war, wurde es unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht, die Dämpfe wiederholt abgezogen und nach Verlauf einer Stunde zur Wägung gebracht; nach dem Stehen über Nacht im Exsiccator konnte keine bemerkenswerthe Gewichtsveränderung wahrgenommen werden.

Temperatur und Barometerstand wurden sorgfältig beobachtet und alle Wägungen auf den luftleeren Raum berechnet. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Angewandtes molybdänsaures Natrium.	Gefundenes Chlornatrium.	Atomgewicht des Molybdäns.
g	*g*	
1,14726	0,65087	96,130
0,89920	0,51023	96,094
0,70534	0,40020	96,108
0,70793	0,40182	96,031
1,26347	0,71695	96,087
1,15217	0,65367	96,126
0,90199	0,51188	96,067
0,81692	0,46358	96,077
0,65098	0,36942	96,073
0,80563	0,45717	96,078
	Durchschnitt:	96,087

Maximum: 96,130
Minimum: 96,031

Differenz: 0,099

Zu den Berechnungen wurde Na = 23,05, Cl = 35,45 und O = 16 angenommen, Werthe der von Clarke revidirten im October 1891 veröffentlichten Tabelle der Atomgewichte.[1]

Bei fünf von obigen Bestimmungen wurde zur Controle das erhaltene Chlornatrium in Chlorsilber übergeführt und aus dem berechneten Silbergehalt des Chlorsilbers als Durchschnittszahl der fünf Bestimmungen das Atomgewicht des Molybdäns zu 96,10 gefunden.

Das zur Wägung gelangte Chlornatrium erwies sich als vollkommen rein, es löste sich leicht und klar in Wasser und war frei von Molybdänsäure und Feuchtigkeit. Die Verfasser sind überzeugt, dass der von ihnen für das Molybdän gefundene Werth **96,08** der wahren Atomgrösse desselben sehr nahe kommt.

Das Atomgewicht des Mangans hat Jul. M. Weeren[2]) neuerdings bestimmt.

Der Verfasser hat zunächst die von den verschiedenen früheren Autoren angewandten Methoden einer Prüfung unterzogen und auf Grund der erhaltenen Ergebnisse sich dafür entschieden, seine Bestimmungen auf die Ueberführung des Manganoxyduls in Sulfat und des Sulfats in Sulfid zu gründen.

Als Ausgangsmaterial wurde von Weeren ein Pyrolusit verwandt, der als Verunreinigungen nur Eisen, Kalk und Baryt enthielt. Derselbe wurde im fein gepulverten Zustande mit verdünnter Salpetersäure behandelt und, nach dem vollkommenen Auswaschen der letzteren mit Wasser, in Salzsäure gelöst, die Lösung wurde eingedampft und der Eindampfrückstand mit Wasser aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde mittelst kohlensauren Baryts das Eisen gefällt, die eisenfreie Manganchlorürlösung mit Schwefelsäure versetzt, der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat zur Entfernung der Salzsäure zur Trockne verdampft.

Das ausgeschiedene schwefelsaure Manganoxydul wurde mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt und das Mangan aus dem Filtrate durch Elektrolyse mit Hülfe eines sehr hoch gespannten Stromes als Mangansuperoxydhydrat abgeschieden. Als feines Pulver wurde es an der Anode erhalten, während sich noch vorhandene andere Metalle an der Kathode niederschlugen. Das Mangansuperoxydhydrat wurde durch

---

[1]) Vergl. auch diese Zeitschrift **22**, 305.

[2]) Inaugural-Dissertation, Halle; durch Stahl und Eisen 1893, S. 559.

wiederholtes Waschen mit heissem Wasser vollkommen von Schwefelsäure befreit, getrocknet und geglüht. Das hierdurch entstandene Manganoxyduloxyd wurde durch Glühen und Erkaltenlassen im Wasserstoffstrom zu Manganoxydul reducirt.

Um das von dem Manganoxydul occludirte Wasserstoffgas, welches zwar beim Wägen gegen Luft ausgetauscht wird, zu entfernen, wurde das Oxydul nach erfolgter Reduction bis zur Gewichtsconstanz in einem Strom von Stickstoffgas geglüht und darin erkalten gelassen.

Das auf diese Weise erhaltene Manganoxydul war von gleichmässig zeisiggrüner Farbe, nicht hygroskopisch und vollkommen luftbeständig.

Ueber die Umwandlung des Oxyduls in Sulfat, in welcher Form das Mangan zur Wägung gelangte, ist in der uns zugänglichen Quelle nur angegeben, dass dabei alle nur denkbaren Vorsichtsmaassregeln beobachtet wurden.

Sechs unter einander sehr gut übereinstimmende Resultate ergaben im Mittel für das Atomgewicht des Mangans in der Luft 54,883, im Vacuum 54,865.

Zur Darstellung des Mangansulfids diente eine abgewogene Menge wasserfreien Mangansulfats, welche in einem Strom von trocknem Schwefelwasserstoffgas zu Sulfid reducirt wurde; über die dabei beobachteten Vorsichtsmaassregeln sei auf die Originalabhandlung von Weeren verwiesen.

Sechs Bestimmungen ergaben im Mittel das Atomgewicht des Mangans in der Luft zu 54,876, im Vacuum zu 54,863.

Berichtigung.

In Band 33 dieser Zeitschrift, Seite 544, und weiter in derselben Abhandlung lies statt Henrik Sandland Henrik Sandlund.

Untersuchungen über die in der Bierwürze vorhandenen amorphen, stickstoffhaltigen organischen Verbindungen.

Von

H. Schjerning.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium Neu-Carlsberg in Kopenhagen.)

(Hierzu Tafel I.)

Wie allgemein angenommen wird, soll das Malz ein Enzym enthalten, welches während des Maischens die im Malze vorhandenen Proteïnstoffe in weniger zusammengesetzte Stickstoffverbindungen von etwas verschiedener Natur und Beschaffenheit umbildet. Auf Grund dieser mehr oder minder hypothetischen Annahme habe ich mir die Möglichkeit gedacht, theils einige fruchtbringende Controlversuche über die von mir früher publicirten Untersuchungen betreffend verschiedene Proteïnfällungen [1]) anstellen zu können, theils etwa zu einem wenigstens vorläufigen Verständniss der Natur und des Charakters der einzelnen Fällungen zu gelangen.

Da ein Enzym sich ja stets durch seine zersetzende Wirkung zu erkennen gibt, d. h. dadurch, dass aus einem Molecül einer sehr zusammengesetzten chemischen Verbindung durch die Enzymwirkung mehrere Molecüle von einer oder mehreren weniger zusammengesetzten Verbindungen entstehen, muss dem oben Gesagten gemäss auch zu erwarten sein, dass die Proteïnstoffe während des Maischens ähnliche Veränderungen erleiden, voraussichtlich mit dem Resultat, dass die Menge der Peptone auf Kosten der übrigen vorhandenen Proteïne zunimmt. Um das best mögliche Bild dieser vorwärts schreitenden Umbildung zu erlangen, habe ich es für zweckmässig gehalten, eine Reihe von Versuchsmaischungen bei von 25—100° C. variirenden Temperaturen auszuführen, und zwar stets mit

[1]) Diese Zeitschrift **33**, 263.

ein und derselben im voraus untersuchten Malzprobe. Da es kaum möglich war, von vorne herein eine richtige Meinung von der Versuchsanordnung zu haben, nahm ich einige vorläufige Versuche nach drei verschiedenen Arbeitsweisen (A., B. und C.) vor:

A. Das geschrotene Malz wurde bei der betreffenden Versuchstemperatur eingemaischt und eine Stunde lang genau bei dieser gehalten. Dann wurde die Maische mit Eis auf 15° abgekühlt, mit Wasser aufgefüllt, filtrirt u. s. w.

B. Die Einmaischung wurde bei der Versuchstemperatur vorgenommen und letztere eine Stunde hindurch unverändert gehalten. Dann liess ich die Maische aufkochen, wonach sie mit Eis auf 15° abgekühlt, mit Wasser aufgefüllt, filtrirt wurde, u. s. w.

C. Das Malz wurde bei der Versuchstemperatur eingemaischt und eine Stunde unverändert bei dieser gehalten. Dann wurde die Temperatur möglichst schnell auf 70° gebracht und eine Stunde unverändert gehalten. Endlich wurde die Maische aufkochen gelassen, mit Eis auf 15° abgekühlt, mit Wasser aufgefüllt, filtrirt u. s. w.

Bei sämmtlichen Versuchen wurde mit 50 *g* Malz gearbeitet, welche stets mit 200 *cc* destillirtem Wasser eingemaischt und nach beendetem Maischen mit destillirtem Wasser aufgefüllt wurden, bis das Gesammtgewicht der Maische 450 *g* betrug. Danach wurde die Würze abfiltrirt und der Extractgehalt mit Hülfe eines sehr feinen Aräometers bestimmt. Die klare Würze wurde endlich mit Wasser verdünnt, bis 100 *cc* die Extractivstoffe von 10 *g* wasserfreiem Malz enthielten. Mit der so dargestellten verdünnten Würze wurden nun die einzelnen Fällungen ausgeführt, nach den früher [1]) gegebenen Regeln für Fällungsbedingungen und Relationen. Die Analysenresultate sind in Tafeln zusammengestellt.

Die bei sämmtlichen Versuchen benutzte Malzprobe enthielt 5,53 % Wasser und 1,876 % Stickstoff.

I. Einige corrigirende Bemerkungen zu meinen früheren Untersuchungen.

In der früher citirten Abhandlung, Seite 289 wird — auf einen einzelnen Versuch gestützt — erwähnt, dass die Sn - Fällung der absoluten

---

[1]) Siehe die vorhin citirte Abhandlung, Seite 284 und 295.

.-Fällung gleich sei oder entspreche, ein Ausspruch, der indessen zurücknommen werden muss, theils weil der an der angeführten Stelle beıriebene Versuch nicht genügt, indem das durch Zuleitung von Kohlenıre gebildete Baryumcarbonat, wie früher in derselben Abhandlung wähnt, einen Theil der hinterlassenen amorphen Stickstoffverbindungen t niederreisst, theils weil spätere Versuche, welche jetzt besprochen rden sollen, die Unhaltbarkeit jener Behauptung erwiesen haben.

Um den oben nachgewiesenen Versuchsfehler zu vermeiden, verfuhr ı folgendermaassen: Das Filtrat aus der Ba-Fällung wurde mit Salzıre genau neutralisirt und danach in gewöhnlicher Weise mit Zinnlorür gefällt. Gleichzeitig wurden indessen einige Versuche in der tgegengesetzten Richtung angestellt, indem das Filtrat der Sn-Fällung t Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat des hierdurch gebildeten hwefelzinns im Vacuum von Schwefelwasserstoff befreit wurde, wonach ɜ gewöhnlich mit Barytwasser gefällt wurde. Die Resultate dieser rsuche finden sich in der hier folgenden Tabelle als Procente der ɜammten Stickstoffmenge angegeben:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Durchschn.
abs. Ba [1])	7,45	6,67	7,11	—	—	7,08
Sn	—	—	14,21	18,06	16,30	16.19
ɜa im Filtrat ı Sn bestimmt	4,65	5,13	5,26	—	—	5,01
ɜn im Filtrat ı Ba bestimmt	—	—	11,58	12,90	8,15	10,88

Dass die Resultate so sehr auseinander gehen, scheint mir recht natürh zu sein, indem es sich nämlich durch Versuche gezeigt hat, dass das i der Schwefelwasserstofffällung gebildete Schwefelzinn recht erhebliche ɜngen von Stickstoffverbindungen enthält, welche sich nicht auswaschen sen. Es ist demnach leicht erklärlich, dass die Ba-Fällung im Filtrate r Sn-Fällung zu niedrig wird. Ebenso darf es auch nicht wundern, ɜs die Sn-Fällung, im Filtrat der Ba-Fällung ausgeführt, ziemlich ɜdrig ausfällt, da nach Th. Chandelon[2]) eine wässerige Lösung von rythydrat in verhältnissmässig kurzer Zeit coagulirbare Eiweissstoffe

[1]) Die Abkürzungen sind die gewöhnlichen: abs. Ba = Ba — Na; Ba = rytfällung; Na = Natronfällung; Sn = Zinnfällung; Pb = Bleifällung; Fe = enfällung; Ur = Uranfällung.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 17, 2148.

in nicht coagulirbare umzuwandeln vermag. Trotz der oben genannten Abweichungen der quantitativen Resultate geht doch aus den Versuchen hervor, dass die Sn-Fällung und die abs. Ba-Fällung in keiner Beziehung zu einander stehen und mithin auch nicht identisch sein können.

Dieses wurde weiter bestätigt durch eine Reihe von Fällungsversuchen, die ich mit verschiedenen nach den Seite 136 erwähnten Methoden (A., B. und C.) dargestellten Proben von Würze unternahm. Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich in der nachfolgenden Tabelle, ausgerechnet als Procente der gesammten Menge der in der Würze aufgelösten amorphen stickstoffhaltigen Stoffe. Zu bemerken ist, dass die Summe der amorphen stickstoffhaltigen Stoffe der Summe der Pb-Fällung + abs. Fe-Fällung + abs. Ur-Fällung gleich ist.

Versuchs-temperatur (0 C.)	Versuchsreihe A.				Versuchsreihe B.				Versuchsreihe C.			
	abs Ba	Pb—Sn	Sn	Pb—abs.Ba	abs. Ba	Pb—Sn	Sn	Pb—abs.Ba	abs. Ba	Pb—Sn	Sn	Pb—abs.Ba
25	27,44	32,19	31,71	36,45	—	13,95	37,58	—	13,69	14,73	28,57	29,64
30	22,22	28,53	30,41	36,72	7,95	13,77	37,09	42,90	10,53	16,83	28,07	34,38
35	16,61	23,31	29,71	36,41	—	—	—	—	11,31	14,75	26,19	29,64
40	20,56	27,10	28,89	35,44	10,71	22,35	29,99	41,64	11,31	14,45	28,57	32,01
45	21,91	25,16	31,06	34,71	5,63	15,49	32,50	42,37	13,07	14,44	27,27	28,29
50	19,57	22,17	32,61	35,21	7,74	14,75	28,57	35,59	13,07	16,86	27,27	30,56
60	17,88	20,55	26,81	29,49	—	—	—	—	—	—	—	—
70	16,07	13,56	32,14	29,64	—	—	—	—	—	—	—	—
80	9,85	9,69	42,42	42,26	—	—	—	—	—	—	—	—
90	10,58	12,29	42,31	44,02	—	—	—	—	—	—	—	—

Zur besseren Uebersicht über die hier angeführten Werthe sind die Zahlen in den Curven auf Taf. I, Fig. 1, 2 und 3 graphisch dargestellt, in welchen die Procente als Ordinaten und die Versuchstemperaturen als Abscissen eingetragen sind.

Aus diesen drei Versuchsreihen wird ersichtlich sein, dass die Curven abs. Ba und Pb — Sn einerseits, und die Curven Sn und Pb — abs. Ba andererseits einander entsprechen, so dass die in meiner früheren Arbeit ausgesprochene Ansicht, dass abs. Ba gleich Sn sei, sich als nicht stichhaltig erwiesen hat. Wenn dem so wäre, müssten die Curven Pb — Sn und Pb — abs. Ba einerseits und die Curven Sn und abs. Ba andererseits sich weit mehr einander nähern, als es der Fall

ist. Diese Curvenpaare sind vielmehr als Spiegelbilder von einander (siehe besonders A) anzusehen.

Den Beweis dafür, dass die Sn-Fällung = Pb — abs. Ba und abs. Ba = Pb — Sn ist, meine ich durch diese Versuche zur Genüge erbracht zu haben, und es dürfte auf unserem gegenwärtigen Standpunkte schwierig sein, einen unangreifbareren Beweis zu liefern. Die Ursache der quantitativen Nichtübereinstimmung ist ganz natürlich in den im ersten Abschnitte der Seite 135 citirten Abhandlung erwähnten Fällungsbedingungen zu suchen. Nachdem hier hervorgehoben und bewiesen ist, dass die Zinnfällung in der Fällungsflüssigkeit gar nicht gelöst wird, während die Barytfällung eine nicht geringe Löslichkeit zeigt, brauchen wir uns nicht darüber zu wundern, dass die abs. Ba-Fällung sich durchgehends etwas niedriger stellt als Pb — Sn, woraus wiederum folgt, dass die Sn-Fällung anderseits niedriger als Pb — abs. Ba sein muss. Um also bei quantitativen Untersuchungen die genauesten Resultate zu erlangen, erscheint es am vernünftigsten, sich nur der Fällungsmethoden mit Zinnchlorür und normalem Bleiacetat zu bedienen; man erhält dann die beiden Proteïnstoffe theils als Sn (entsprechend Pb — abs. Ba) und theils als Pb — Sn (entsprechend abs. Ba) bestimmt.

Noch eine dritte Art einen Beweis für die Identität der Sn-Fällung und der abs. Pb-Fällung (Pb — abs. Ba) zu führen, stand mir auf Grund meiner früheren Untersuchungen offen. Wenn eine mit Essigsäure schwach angesäuerte Würze mit pulverisirter schwefelsaurer Magnesia gesättigt und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wird, werden die in der Würze vorhandenen Mengen von abs. Pb und abs. Fe gefällt. Das Filtrat der so ausgeführten Fällung würde also mit Zinnchlorür keinen Niederschlag geben, vorausgesetzt, dass die Fällung mit schwefelsaurer Magnesia eben so rein quantitativ ist, wie die mit Zinnchlorür.

Ein in dieser Weise ausgeführter Versuch gab nachfolgendes Resultat, als Procente der gesammten Stickstoffmenge ausgerechnet:

Sn-Fällung	14,21	Summe = 26,90
abs. Fe-Fällung	12,69	
abs. Pb-Fällung	13,10	Summe = 25,79
$MgSO_4$-Fällung	23,16	Summe = 26,32
Filtrat der $MgSO_4$-Fällung mit Zinnchlorür gefällt	3,16	

Die Zahlen bestätigen vollkommen das früher Gesagte und bedürfen keiner näheren Erklärung.

Schliesslich seien nur noch in diesem Abschnitte ein paar kleine Bemerkungen betreffend die Fällungsbedingungen für Fe und Ur hinzugefügt.

Für die Fe-Fällung hat es sich bei diesen Untersuchungen als nothwendig erwiesen, stets einige Tropfen Natriumacetatlösung hinzuzusetzen, um eine vollständige Fällung der ganzen hinzugesetzten Eisenmenge zu erzielen. Dieses lässt sich nun auch sehr gut thun, kann jedoch vermieden werden, wenn der Ferriacetatlösung etwas weniger Essigsäure als Seite 277 in meiner früheren Abhandlung angegeben, hinzugesetzt wird. Die ganze Veränderung besteht lediglich darin, dass statt 25 *cc* (45 procentiger) Essigsäure nur 15 oder höchstens 20 *cc* hinzugesetzt werden. Die Fällung erfolgt dann ohne Zugabe von Natriumacetat und ohne dass man Gefahr läuft, einen Fehler zu begehen, indem die Fällungsflüssigkeit noch genügend essigsauer ist.

Was die Ur-Fällung anlangt, ist nur zu bemerken, dass dieselbe, nachdem sie gekocht worden ist, 24 Stunden an einer dunklen Stelle stehen gelassen werden muss. Die in der Würze vorhandenen Kohlenhydrate können nämlich unter der Einwirkung des Lichtes auf das Uranacetat eine reducirende Wirkung ausüben, wodurch ein Niederschlag gebildet wird, der während seiner Ausscheidung geringe Mengen stickstoffhaltiger Verbindungen aufnimmt und somit einen, wenn gleich nur geringen Fehler verursacht.

II. Versuche um zu einem wenigstens vorläufigen Verständniss der Natur der einzelnen Fällungen zu gelangen.

Die zur Beleuchtung dieser Frage vorgenommenen Versuche wurden nach der Seite 135 in der gegenwärtigen Abhandlung beschriebenen Weise ausgeführt. Die vorläufigen, schon an dieser Stelle in Kürze berührten Versuche zeigten deutlich, dass nur die Versuchsreihe A auf die vorliegende Frage anwendbar war, indem sowohl die Versuche B als C immer nur ganz verwischte Spuren einer vorwärts schreitenden Veränderung zeigten[1], woraus es ganz unmöglich war eine Richtschnur zum Verständniss der Natur der einzelnen Fällungen aufzufinden.

[1]) Was eben höchst natürlich ist, da die constante höhere Temperatureinwirkung die quantitativen Umbildungen verschiebt und theilweise verwischt, indem die Säuren des Malzes bei diesen Temperaturen intensiver wirken als bei den niedrigen Versuchstemperaturen in A.

Die Versuche wurden deshalb nach der Methode A mit von 25° stetig steigenden Temperaturen durchgeführt. Anfänglich beabsichtigte ich die Versuche nur bis auf die Versuchstemperatur 70° fortzusetzen, aber nach einer Unterredung mit Herrn **Wahl** aus Chicago und auf die Aufforderung dieses Chemikers erweiterte ich die Versuche dahin, dass sie auch die Temperaturen 80—90 und 100° C. umfassten.

Die Ergebnisse der Maischungsversuche sind in der hier folgenden Tabelle verzeichnet, in welcher die Zahlen angeben, wie viel Gramme Stickstoff der betreffenden Kategorie von 10 *kg* wasserfreiem Malz gelöst und darauf gefällt wurden.

Versuchstemperatur (° C.)	*g* N von 10 *kg* Malz gelöst	Von 10 *kg* Malz sind *g* N gelöst als						(Pb—Sn) + Sn	abs. Fe + abs. Ur	NH_3 + Amine + Amide
		Pb — Sn	Sn	abs. Fe	abs. Ur	NH_3[1])	Amine Amide			
25	47,60	7,39	7,28	3,53	4,76	1,68	22,96	14,67	8,29	24,64
30	49,00	6,83	7,28	4,79	5,04	1,68	23,38	14,11	9,83	25,06
35	50,40	5,71	7,28	5,91	5,60	1,68	24,22	12,99	11,51	25,90
40	53,20	6,83	7,28	5,49	5,60	1,68	26,32	14,11	11,09	28,00
45	56,00	6,27	7,84	5,49	5,32	1,68	29,40	14,11	10,87	31,08
50	60,20	5,71	8,40	5,49	6,16	1,68	32,76	14,11	11,65	34,44
60	60,20	5,15	6,72	7,03	6,16	1,68	33,46	11,87	13,19	35,14
70	53,20	3,19	7,56	6,75	6,02	29,68		10,75	12,77	29,68
80	43,40	1,79	7,84	6,47	2,38	24,92		9,63	8,85	24,92
90	37,80	1,79	6,16	3,95	2,66	23,24		7,95	6,61	23,24
100	28,00	2,24	4,20	4,06		1,68	15,82	6,44	4,06	17,50

Wir wollen nun diese Zahlenreihen etwas näher betrachten, um wo möglich zur Einsicht in die darin enthaltenen Aufklärungen zu gelangen. Zur grösseren Uebersichtlichkeit sind auf Tafel I Curven aufgeführt, welche in derselben Weise wie die früher benutzten ausgearbeitet sind.

Sehen wir zuerst auf die mit NH_3 bezeichnete Colonne, so wird es sogleich in die Augen springen, dass der Gehalt des Malzes an Ammoniaksalzen bei den verschiedenen Maischungstemperaturen unverändert bleibt. Dieses wird durch die analytischen Resultate in der Tabelle (Seite 146)

---

[1]) Ammoniak wurde durch Destillation mit in Wasser aufgerührter Magnesia bestimmt.

weiter bestätigt, wo die Ammoniakmenge nach 2stündigem Kochen die gleiche ist, wie sie in der ursprünglichen Lauterwürze war.

Da die Ammoniakmenge sich bei allen Versuchen als unverändert erweist, geben mithin die in der letzten Colonne der Tabelle (NH_3 + Amine + Amide) aufgeführten Zahlen ein Bild der Veränderungen, welche in der hier als Aminen und Amiden entstammend bezeichneten Stickstoffmenge fortlaufend vor sich gegangen sind. Wenn diese Zahlen mit den für die gesammte gelöste Stickstoffmenge gefundenen verglichen werden, wird man leicht ersehen, dass man hier ungefähr gleichartigen Zahlenreihen gegenüber steht. Beim Vergleiche der Tafel I, Fig. 4 aufgeführten beiden Curven wird dieses deutlich hervortreten.

Bei 60° haben wir in beiden Curven die grösste Löslichkeit, und bis zu diesem Punkte laufen sie fast parallel neben einander her; aber von da an nehmen beide wieder ab. jedoch so, dass die Abnahme für die Curve (NH_3 + Amine + Amide) geringer ist. Während es leicht begreiflich ist, dass die Menge des »gesammten gelösten Stickstoffes« abzunehmen anfängt, wenn die Temperatur 60° überschritten wird — indem dann einestheils die Enzymwirkung abgeschwächt wird, um zuletzt ganz aufzuhören, und anderntheils leicht coagulirbare Eiweissstoffe nicht Gelegenheit bekommen gelöst zu werden — scheint es mir schwieriger zu erklären, wie es zugeht, dass die Amin- und Amidmenge gleichzeitig in ungefähr demselben Grade abnimmt. Es wäre ja zu erwarten, dass die höchste Löslichkeit für Amine und Amide sich bei den höheren Temperaturen (70—80—90 und 100°) unverändert hält; aber gerade im Gegentheil sieht man, dass die Löslichkeit von 35,14 auf 17,50 fällt, und dass bei 100° nur 28,0 *g* Stickstoff von 10 *kg* Malz gelöst werden, also nicht einmal eine Menge, die der von Aminen und Amiden bei 60° gelösten entspricht. Wenn dagegen die Curve (NH_3 + Amine + Amide) als Procente der gesammten gelösten Stickstoffmenge berechnet wird, zeigt es sich, dass man einer ungefähr geradlinigen Curve mit schwachem Steigen von 25—60°, einem geringen Fallen von 60 bis 70° und endlich einem etwas stärkeren Steigen von 70—100° gegenüber zu stehen kommt.

Zur Erklärung dieses bemerkenswerthen Verhaltens scheinen mir nur zwei Wege offen zu sein, nämlich:

1) die Amine und Amide werden zurückgehalten oder in coagulirte Eiweissstoffmassen geradezu eingehüllt und dadurch unlöslich gemacht; oder

2) man muss sich der Mulder'schen Theorie, betreffend einen einzelnen, sehr zusammengesetzten Grundproteïnstoff, von dem die anderen durch Spaltung entstehen, zuneigen.

Was mich betrifft, muss ich gestehen, dass ich am geneigtesten ı, die letztere Erklärung vorzuziehen [1]), ohne dass sie mir doch völlig nüge zu leisten scheint [2]); dass in der hier erwähnten Thatsache jedenls Vieles für die Mulder'sche Auffassung spricht, lässt sich kaum ıgnen. Eins lässt sich natürlich gegen meine Werthe für Amine und nide einwenden, nämlich dass dieselben nicht auf directe quantitative stimmungen gestützt, sondern lediglich als Differenz berechnet seien. eser Einwand scheint mir jedoch gar nichts zu bedeuten, da nur davon e Rede sein kann, dass sämmtliche Fällungsfehler, welche selbstrständlich als negativ anzusehen sind, auf diese eine Zahl gesammelt rden; ist diese also unrichtig, so muss sie nothwendigerweise zu hoch in, nicht aber umgekehrt. Aber hierdurch wird das Uebel ja gerade rschlimmert.

Wir wollen nun die übrigen Columnen betrachten; vorerst möchte ı jedoch in Kürze darauf verweisen, was ich in meiner früheren Abndlung Seite 298 über die Natur der einzelnen Fällungen ausgesprochen be. An der angeführten Stelle habe ich bemerkt, dass es möglich ist, ss die Fällung Pb — Sn (abs. Ba) für ein nucleïnartiges Spaltungsoduct anzusehen ist, die Sn-Fällung (abs. Pb) aus unverändertem ıcedin oder etwa eher aus einem Acidalbumin besteht; dass die abs. -Fällung Propeptone und die abs. Ur-Fällung wirkliche Peptone entlt. Eine Bestätigung dieser Annahmen scheint mir durch diese neuen rsuche erreicht zu sein.

Auf Taf. I, Fig. 5 finden sich 2 Curven, deren Verlauf mir deuth genug für die Richtigkeit des oben Gesagten zu sprechen scheint: Beim Vergleich wird ersichtlich sein, dass von 25—60° die Curven ıander entgegengesetzt steigen und fallen, während sie von 60—100°

---

[1]) Dass das Verhältniss ein weniger zusammengesetztes ist, als man gehnlich anzunehmen geneigt ist, dürfte für die Gluten-Proteïnstoffe des Weizens Kjeldahl zur Evidenz dargethan haben (siehe Verhandlungen der 14. Vermmlung der scandinavischen Naturforscher Seite 388.)

[2]) Es ist dies so zu verstehen, dass es sich wohl etwa denken liesse, dass e Gerste hauptsächlich nur einen Grundproteïnstoff enthalte, dass derselbe aber reits während des Malzens und des darauffolgenden Abdarrens einer beginnenden altung ausgesetzt gewesen sei.

beide fallen, jedoch (abs. Fe + abs. Ur) mehr als [(Pb — Sn) + Sn]. Sucht man sich dieses Verhältniss durch Annahme einer Enzymwirkung zu erklären, was jedenfalls die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat, so muss man zu dem Resultat gelangen, dass die Curve [(Pb — Sn) + Sn] den Albuminen zugehörige oder ihnen jedenfalls mehr oder minder nahestehende Proteïne repräsentirt, während die Curve (abs. Fe + abs. Ur) zu der Gruppe der Peptone gehörende Proteïne vertritt. Ausserdem scheint es einigermaassen, als ob wir es mit einer doppelten Enzymwirkung zu thun hätten, indem zwei Stufen im Verlaufe hervortreten, nämlich eine von 25—35^{0}, welche wahrscheinlich dem Enzym »Peptase« zuzuschreiben ist, und eine andere von 45—60^{0}, welche zunächst mit der bekannten Diastasewirkung in Verbindung stehen wird.

Wir wollen jetzt die Componenten dieser beiden Curven, Pb — Sn und Sn einerseits und abs. Fe und abs. Ur anderseits, betrachten. Um indess ein möglichst deutliches Bild heraus zu bekommen, habe ich die Seite 141 angeführten Zahlen folgendermaassen umgerechnet. Die Summe (Pb — Sn) + Sn + abs. Fe + abs. Ur habe ich bei sämmtlichen Versuchen gleich 100 gesetzt. Dann habe ich procentisch berechnet, ein wie grosser Theil auf jede der 4 Fällungen entfällt und diese Zahlen finden sich auf Taf. I, Fig. 6 und 7.

Man wird in dieser Weise die beste Uebersicht über die procentische Vertheilung der 4 fällbaren Proteïnstoffe erhalten.

Wie aus Fig. 6 ersichtlich, fallen die Curven Sn und (Pb — Sn) bei 25^{0} beinahe zusammen, während Sn und (abs. Fe + abs. Ur) bei 100^{0} zusammenfallen. Dieses Verhalten scheint mir in hohem Grade für eine enge Abhängigkeit zwischen diesen drei Gruppen von Stickstoffverbindungen zu sprechen. Ueberdies kann es der Aufmerksamkeit nicht entgehen, welch ein Gegensatz zwischen (Pb—Sn) und (abs. Fe + abs. Ur) stattfindet, indem diese beiden Curven sich beinahe als umgekehrt proportional mit einander erweisen. Eine ähnliche umgekehrte Proportionalität besteht zwischen den Curven (Pb — Sn) (Fig. 6) und abs. Fe (Fig. 7). Dieses deutet sehr stark darauf hin, dass die Fällung abs. Fe auf Kosten der Fällung Pb—Sn gebildet wird. Etwas ganz entsprechendes wird, wenn auch in geringerem Grade, ein Vergleich der Curven Sn (Fig. 6) und abs. Ur (Fig. 7) ergeben, weshalb man denn auch mit gleichem Rechte wird sagen können, dass die Fällung abs. Ur hauptsächlich auf Kosten der Fällung Sn entsteht.

Will man nun aus den hier angeführten Resultaten einen definitiven Schluss in Bezug auf die Natur der einzelnen Fällungen herleiten, so wird es zunächst der sein, dass die Sn-Fällung die den eigentlichen Albuminen am nächsten stehende amorphe Stickstoffverbindung enthält, indem nämlich dieser Stoff zweifellos die hauptsächliche Quelle der gebildeten Peptonmenge (abs. Ur) bildet und sich zudem mit Hülfe schwefelsaurer Magnesia in essigsaurer Flüssigkeit ausfällen lässt. Dass die Sn-Fällung nicht geradezu als ein unveränderter Pflanzenalbuminstoff aufzufassen ist, dürfte, glaube ich, gerade in diesem letzteren Verhalten begründet sein; dass sie aber deshalb als ein Acidalbumin zu bezeichnen sei, darf ich jedoch nicht behaupten. Ich möchte daher vorschlagen, für die Fällung mit Sn gerade hier die Bezeichnung Albumin zu gebrauchen. Was die mit der Sn-Fällung in Verbindung stehende abs. Ur-Fällung betrifft, so wird sie kaum von etwas anderem als von »wirklichen Peptonen« herrühren können; es scheint mir nichts gegen diese Auffassung zu sprechen.

Der grössten Schwierigkeit begegnen wir, wenn es sich darum handelt, die Fällung Pb — Sn zu charakterisiren. Für diese geben die obigen Untersuchungen gar keinen Anhalt. Ich habe deshalb versucht, durch verschiedene Fällungen so viel von diesem Stoff darzustellen, dass es möglich würde, denselben einer näheren Prüfung zu unterziehen. Meine Versuche haben indess noch nicht zum erwünschten Ziele geführt; ich hoffe jedoch später auf diesen Gegenstand zurückkommen zu können. Dass ich früher für die Pb — Sn-Fällung die Benennung »Denucleïn« gewählt, hat darin seinen Grund, dass sie mir gewissermaassen an Altmann's Nucleïnsäuren[1]) zu erinnern schien, und ich bekenne mich noch heute zu derselben Auffassung, ohne jedoch den exacten Beweis führen zu können.

Was nun schliesslich die abs. Fe-Fällung anlangt, lässt sich meines Dafürhaltens kaum etwas gegen ihre Bezeichnung als ein Propepton einwenden. Wenn man nämlich erwägt, was vorher nachgewiesen wurde, dass diese Fällung zur Gruppe der Peptone gehört und auch von schwefelsaurer Magnesia in essigsaurer Flüssigkeit gefällt wird, so wird ihr kaum ein anderer Platz als gerade zwischen den Albuminen und den wirklichen Peptonen zugetheilt werden können.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 751 Ref.

Da es als gegeben angenommen werden musste, dass die Proteïnstoffe in gewöhnlicher Lauterwürze nach kürzerem oder längerem Kochen gewisse Veränderungen in Bezug auf die quantitative Vertheilung der einzelnen Individuen, sowie auf die gesammte Stickstoffmenge erleiden, war es angezeigt auch mit diesem Untersuchungsobjecte Versuche anzustellen.

Die Ausführung der Versuche, welche mit gewöhnlicher klarer Lauterwürze vorgenommen wurden, geschah in folgender Weise.

1 Die verschiedenen Proteïnfällungen wurden in gewöhnlicher Weise direct in der Lauterwürze vorgenommen.

2. 250 *cc* Lauterwürze wurden 1 Stunde in einem langhalsigen Kolben gekocht, dann abgekühlt und mit Wasser versetzt, bis ich wieder 250 *cc* hatte. In dieser filtrirten Würze wurden dann die Proteïnfällungen in gewöhnlicher Weise ausgeführt.

3. 250 *cc* Lauterwürze wurden auf dieselbe Weise 2 Stunden lang gekocht u. s. w.

4. 250 *cc* Würze wurden 3 Stunden gekocht u. s. w.

Man bemerkt hierbei sogleich ein Zunehmen der Farbe der Würze mit der Kochdauer.

Wenn wir nun erwägen, was über die Natur der einzelnen Fällungen gesagt wurde (Seite 145), so wäre es zweifellos zu erwarten, dass die Sn-Fällung (Albumin) während des Kochens der Würze abnimmt, während die abs. Ur-Fällung (Pepton) zunimmt und zwar in dem gleichen Grade wie Sn abnimmt. Halten wir uns ferner an die Curven der Tafel I, Fig. 6 und 7, so wäre es ausserdem zu erwarten, dass Pb — Sn zunimmt, während abs. Fe und abs. Fe + abs. Ur abnehmen.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle verzeichnet, in welcher die Zahlen Gramme Stickstoff pro 1 Hektoliter Würze angeben.

Kochdauer in Stunden angegeben	gesammter Stickstoff	abs. Ba	Pb — Sn	Sn	Pb — abs. Ba	abs. Fe	abs. Ur	NH_3	abs. Fe + abs. Ur	(Pb — Sn) + Sn + abs. Fe + abs. Ur
0	179,20	9,38	12,43	13,44	16,49	16.13	27,72	6,16	43,85	69,72
1	168,00	—	12,99	10,08	—	11,23	30,24	—	41,47	64,54
2	168,00	—	13,55	9,52	—	7,73	29,40	6,16	37,13	60,20
3	165,20	10,50	13,55	8,96	12,01	8,99	27,02	—	36,01	58.52

Eine graphische Uebersicht findet sich auf Taf. I, Fig. 8, in welcher die Curven auf die Seite 144 beschriebene Weise berechnet sind.

Vergleichen wir nun die Curven dieser Tafel mit denen der Fig. 6 und 7, so wird man — für alle 4 Fällungen — finden, dass letztere genau Fortsetzungen der ersten bilden, so dass auch diese Versuche einen kleinen Beweis für die Richtigkeit der früher ausgesprochenen Vermuthungen betreffend die Natur und den Charakter der Fällungen enthalten.

Resumé.

1. Die Fällung Sn ist mit der abs. Pb-Fällung, und abs. Ba mit Pb — Sn identisch.
2. Die gesammte Menge von Ammonsalzen des Malzes wird, unabhängig von der Maischungstemperatur, in der Würze vollständig gelöst. Die Ammoniakmenge wird während des Maischens weder vermehrt noch vermindert.
3. Die grösste Löslichkeit für die im Malze vorhandenen Stickstoffverbindungen, sowie der höchste Peptonisirungsgrad treten bei circa 60° C. ein.
4. Die Resultate deuten in hohem Grade auf die Mulder'sche Auffassung hin, nach welcher die amorphen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen in der Würze einem stark zusammengesetzten Grundproteïnstoffe entstammen, beziehungsweise Spaltungsproducte davon sind.
5. a) Die Fällung Sn (abs. Pb) scheint die den Albuminen am nächsten stehende Proteïnfällung zu enthalten und mag demnach als »Albumin« bezeichnet werden.
   b) Die Fällung Pb — Sn (abs. Ba) ist noch immer unbekannt, scheint jedoch ein nucleïnartiges Spaltungsproduct zu sein und wird daher bis auf weiteres »Denucleïn« genannt.
   c) Die Fällung abs. Fe scheint von einem Proteïnstoffe, welcher an Eigenschaften zwischen den Albuminen und den wirklichen Peptonen liegt, herzurühren, weshalb die Benennung »Propepton« passend sein dürfte.
   d) Die Fällung abs. Ur endlich muss als ein wirkliches »Pepton« angesehen werden.
6. Aus den Versuchen geht hervor, dass die Peptonmenge hauptsächlich auf Kosten des Albumins gebildet wird, und dass die Bildung von Propepton vorzüglich auf Kosten des Denucleïns stattfindet.

Kopenhagen, im October 1894.

Ueber die Bestimmung von schwefliger Säure und Schwefelsäure in den Verbrennungsproducten des Leuchtgases.

Von

Uno Collan.

Zur Beurtheilung der Frage über die Schädlichkeit des im Steinkohlenleuchtgase unvermeidlichen Schwefels ist es jedenfalls von Bedeutung, zuerst darüber im Klaren zu sein, ob beim Verbrennen des Gases der Schwefel sich in der Flamme primär ausschliesslich, oder wenigstens hauptsächlich, zu schwefliger Säure oder zu Schwefelsäure oxydirt. Ueber diesen Punkt aber scheinen die Ansichten noch auseinander zu gehen.

Während z. B. Schilling[1]) sich unbedingt der ersten Ansicht anschliesst, und auch v. Pettenkofer[2]) ebenso wie Poleck[3]) das Entstehen von schwefliger Säure fast als selbstverständlich hinstellen, finde ich dagegen bei F. Fischer[4]) folgenden Passus:

> »— — — überdem ist praktisch wichtig auch nur der Gehalt des Leuchtgases an Gesammtschwefel, welcher beim Verbrennen desselben Schwefelsäure und nur zum geringen Theile Schwefligsäure gibt.«

Der erste, der Versuche gemacht hat, um das Verhältniss zwischen dem bei der Gasverbrennung entstehenden Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd quantitativ zu ermitteln, scheint W. C. Young[5]) zu sein. Derselbe hat die Verbrennungsgase von verschiedenen Brennern über Natriumcarbonatlösung streichen lassen, nach beendetem Versuche die Absorptionsflüssigkeit in 2 gleiche Theile getheilt und im ersten Theile, nachdem dieser mit Salzsäure versetzt und durch Kochen das Schwefeldioxyd entfernt war, die Schwefelsäure mit Baryumchlorid ausgefällt; zum zweiten Theile wurde zur Oxydation der schwefligen Säure Salpetersäure gefügt und nach Erhitzen die Gesammtschwefelmenge durch Aus-

---

[1]) Handb. f. Steinkohlengas-Beleuchtung. 3. Aufl. München 1879. S. 174.

[2]) Journ. f. Gasbeleuchtung. 1885. S. 825.

[3]) Diese Zeitschrift **22**, 171 (1883).

[4]) Bolley's Handb. d. chem. Technologie. Bd. I, 3. Gruppe: Die chem. Technologie der Brennstoffe von F. Fischer. 2. Lief. Braunschweig 1887. S. 274.

[5]) Journ. f. Gasbeleuchtung. 1877. S. 228.

fällen der Schwefelsäure bestimmt. Seine Ergebnisse fasst Young dahin zusammen, dass fast der ganze im Gase enthaltene Schwefel in der Flamme zu Schwefelsäure verbrannt wird.

Schon früher hatte Ulex[1]) einen hübschen Versuch beschrieben: Wenn man unter einer mit Wasser gefüllten Platinschale einen Bunsenbrenner eine Zeit lang brennen lässt, kann man an der unteren Seite der Schale nach Beendigung des Versuches kleine Tropfen wahrnehmen, die aus saurem Ammonsulfat und concentrirter Schwefelsäure bestehen. Dieser Versuch ist vielfach wiederholt worden und hat wahrscheinlich mehr als die Resultate von Young dazu beigetragen, der Auffassung Stütze zu geben, dass Schwefelsäure wirklich das Hauptverbrennungsproduct des Schwefels im Leuchtgase sei; besonders als Vogel[2]) gezeigt hatte, dass man am Boden der Schale schon nach einigen Minuten Schwefelsäure deutlich mit Baryumchlorid nachweisen kann.

So wird z. B. von Lieben[3]) dieser Versuch als für das hauptsächliche Entstehen von Schwefelsäure entscheidend angeführt, nachdem er bei einem dem Young'schen im Princip ähnlichen Verfahren Schwefeldioxyd zwar hat qualitativ nachweisen können, wenn Wasser oder Baryumchloridlösung vorgelegt waren, dagegen bei Benutzung von Natriumcarbonat- oder Natriumacetatlösung nur Bildung von Schwefelsäure beobachten konnte. Auf seine weiteren Versuche werde ich noch weiter unten zurückkommen.

Vor ganz kurzer Zeit habe ich noch eine Arbeit: »Ueber das Hamburger Leuchtgas von M. Dennstedt und C. Ahrens«[4]) zu sehen bekommen, in welcher die Verfasser unter Anderem auch ausgedehnte Versuche anführen, die sie zur Entscheidung der in Rede stehenden Frage angestellt haben. Auch ihre Ansicht ist, dass sich hauptsächlich Schwefelsäure bildet, und sie stützen sich dabei auf den Versuch von Ulex, den sie unter vielfachen Abänderungen mehrmals wiederholt haben. Auch weitere Versuche, um objectiv das Verhältniss zwischen gebildetem Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zu bestimmen, haben ihnen das gleiche Resultat ergeben, nämlich dass der ganze oder fast der ganze

---

1) Journ. f. Gasbeleuchtung. 1870. S. 537.

2) Jahresbericht 1871. S. 208.

3) Sitzungsber. d. wiener Akad. Bd. 101. Abth. II b. 1892. S. 296. Referat: diese Zeitschrift 32, 214 (1893).

4) Separatabdruck aus dem Jahrbuch der hamburgischen wissenschaftl. Anstalten. XI. Hamburg 1894

Schwefel unmittelbar in Schwefelsäure übergeht. Diese Versuche bestanden in der Verbrennung von Leuchtgas in dem von Poleck[1]) construirten Apparate, unter Benutzung von Natronlauge als Absorptionsflüssigkeit. Nach Beendigung der Verbrennung wurde die Flüssigkeit, ohne vorher mit Brom oxydirt worden zu sein, mit Salzsäure angesäuert, wodurch etwaiges Schwefeldioxyd ausgetrieben werden sollte, und hernach die Schwefelsäure ausgefällt. Ein Vergleich mit dem Gesammtschwefelgehalte sollte die Menge des gebildeten Schwefeldioxydes ergeben.

Durch eine Controverse, welche sich in der hiesigen Tagespresse schon vor einigen Jahren abspielte und sich auf die Schädlichkeit des Schwefels im Leuchtgase bezog, war auf der einen Seite behauptet worden, dass es als wohlbegründete und allgemein angenommene Thatsache hingestellt werden dürfe, der Schwefel gehe in der Flamme zum allergrössten Theile in Schwefelsäure über, während von entgegengesetzter Seite die Ansicht vertheidigt wurde, dass Schwefeldioxyd das hauptsächliche Verbrennungsproduct sei, ist meine Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand gelenkt worden.

Da alle sowohl erfahrungsmässige wie theoretische Gründe gegen die erstere Ansicht zu sprechen schienen und auch den Young'schen Versuchen, durch welche man diese Ansicht zu stützen suchte (von der anderen Seite konnten keine directen Versuche vorgebracht werden), ein naheliegender methodischer Fehler anzuhaften schien, durch welchen Young's Resultate möglicherweise den wirklichen Thatbestand völlig entstellt wiedergaben, habe ich mich nach einer neuen Methode umgesehen, die Frage zu entscheiden. Als einen Fehler der Young'schen Methode musste ich die in alkalischer Lösung voraussichtlich bedeutend gesteigerte Oxydirbarkeit der schwefligen Säure durch den mit den Verbrennungsgasen mitgerissenen unvermeidlichen Ueberschuss an Luft ansehen; zweitens war die Methode auch nur eine Differenzmethode.

Ich habe daher mein Augenmerk auf die Auffindung einer Reaction gerichtet, welche eine directe Bestimmung etwa gebildeter schwefliger Säure zulassen würde und habe auch schliesslich eine solche in der lange bekannten Einwirkung von Schwefeldioxyd auf reine Chromsäurelösung gefunden, welche Einwirkung nach der Gleichung

$$2\,CrO_3 + 3\,SO_2 = Cr_2(SO_4)_3$$

verläuft. Diese Reaction erfüllt alle die Bedingungen, die für den beabsichtigten Zweck aufgestellt werden können. Sie geht geschwind genug

[1]) Diese Zeitschrift **22**, 171 (1883).

von Statten; das Reagens ist nicht flüchtig; die reine Chromsäure wird, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, wenigstens bei grösserer Verdünnung, auch bei Temperaturen bis 50°, weder von Leuchtgas, noch von den Verbrennungsgasen aus einer schwefelfreien Flamme reducirt; der Ueberschuss an nicht-reducirter Chromsäure lässt sich ferner durch Filtration, entweder oxydimetrisch oder vielleicht auch jodometrisch, leicht und genau ermitteln. Es dürfte sich daher die Methode wohl allgemein zur Bestimmung der schwefligen Säure in Luft, Verbrennungsgasen und dergleichen gut eignen, obwohl ich dieselbe nur behufs Beantwortung meiner Aufgabe geprüft habe.

Mit Benutzung dieser Reaction habe ich einige Versuche angestellt und die Ergebnisse in einem Aufsatze zusammengefasst, welcher am 22. Januar 1892 an die finnische Gesellschaft der Wissenschaften in Helsingfors eingereicht wurde. Da der Aufsatz in schwedischer Sprache erschien[1]) und von demselben daher nur ein paar kurze Referate (auch diese Zeitschrift **32**, 216) in einer bekannteren Sprache gegeben worden sind, habe ich geglaubt, diese wenn auch unvollständigen Versuche einem grösseren Leserkreise bekannt machen zu sollen. Dies um so mehr, als meine Ergebnisse denen von Young ebenso wie den später als die meinigen von Lieben und von Dennstedt und Ahrens gewonnenen Ergebnissen gerade entgegengesetzt sind.

Die Verbrennung des Leuchtgases geschah bei meinen Versuchen in dem von Drehschmidt[2]) für die Bestimmung des Gesammtschwefelgehaltes im Leuchtgase construirten Apparate. Der Apparat wurde wie gewöhnlich aufgestellt; auf die drei Absorptionscylinder wurde aber ein genau abgemessenes Volum Normal - Chromsäurelösung ($CrO_3 = 2\ l$) vertheilt, wozu noch in jeden Cylinder eine passende Menge Wasser (20—25 *cc*) kam. Beim ersten Versuche befanden sich in den beiden ersten Cylindern je 2 *cc*, in dem dritten 1 *cc* Chromsäurelösung, bei den weiteren Versuchen aber im ersten Cylinder 3 *cc*, in den zwei übrigen je 1 *cc* Normal-Chromsäure.[3])

[1]) Derselbe ist gedruckt worden in: Oefversigt af Finska Vetenskapssocietetens Förhandlingar. Bd. 34. 1892.

[2]) Chemiker-Zeitung 1887, Nr. 89; auch Hempel, gasanalytische Methoden. 2. Aufl. Braunschweig 1890. S. 233.

[3]) Es mag hier bemerkt werden, dass schon eine äusserst geringfügige Reduction der Chromsäure sich deutlich durch die schmutzige Farbe kundgibt, welche die Lösung durch den partiellen Uebergang der Chromsäure in Chromsulfat annimmt, und dass bei allen Versuchen der Inhalt des dritten Cylinders seine rein röthlich-gelbe Farbe bis zum Ende der Verbrennung behielt.

Bei den drei ersten Versuchen war in die Bunsenlampe des Apparates ein sogenannter »Einloch-Brenner« eingesetzt und die Zuglöcher der Lampe waren sorgfältig zugestopft. Bei dem vierten Versuche wurde dagegen die Bunsenlampe wie gewöhnlich gebraucht, und dafür Sorge getragen, dass eine möglichst nicht-leuchtende Flamme erzielt wurde.

Bei jedem Versuche wurden 50 *l* Leuchtgas verbrannt, die mit einer Elster'schen Präcisions-Gasuhr genau abgemessen wurden, welche so eingestellt war, dass die Verbrennung in 3 Stunden zu Ende gebracht werden sollte. Nach jeder Verbrennung wurden die Absorptionscylinder mit Wasser ausgespült und das Flüssigkeitsvolum auf genau 500 *cc* gebracht, wovon 400 *cc* nach vorheriger Reduction der zurückgebliebenen Chromsäure mittelst Alkohols und Salzsäure, zur Ausfällung der Schwefelsäure mit Baryumchlorid, also zur Gesammtschwefel-Bestimmung, gebraucht wurden, während die übrigen 100 *cc* zum Titriren der noch vorhandenen unveränderten Chromsäure benutzt wurden.

Die Bestimmung der bei der Verbrennung gebildeten schwefligen Säure habe ich in der Weise ausgeführt, dass einer genau abgewogenen Menge Ferroammonsulfat (0,1—0,2 *g*) 10 *cc* der zuletzt genannten Lösung nnd etwa 10 *cc* Schwefelsäure (1 : 5) zugesetzt wurden, worauf der Ueberschuss an Ferroammonsulfat durch Titriren mit einer passenden Lösung von Kaliumpermanganat (etwa 0,4 *g* auf 1 *l*) festgestellt wurde. Die geringe Ungenauigkeit, die daraus entsteht, dass die rothe Farbe des Permanganates und die grüne des gebildeten Chromsulfates sich decken, konnte in Anbetracht der verdünnten Lösungen die Genauigkeit der Bestimmungen nicht beeinträchtigen. Der Gehalt der Permanganatlösung wurde jedesmal durch Einstellen auf Ferroammonsulfat bestimmt und ebenfalls durch mehrere Versuche mit verschiedenen, aus der benutzten Normal-Chromsäure dargestellten $^1/_{100}$-Normal-Chromsäurelösungen die Zuverlässigkeit der Titrirmethode geprüft. Ich habe so für die Menge Ferroammonsulfat, welche 10 *cc* $^1/_{100}$-Normal-Chromsäure entsprachen, im Mittel die Zahl 0,0590 *g* gefunden (theoretisch verlangte Menge = 0,0588 *g*).

Die Ergebnisse meiner Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nummer des Versuches	$BaSO_4$ gefunden	Gesammtschwefel gefunden		$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ + 6 aq. reducirter Chromsäure entsprechend	Zu SO_2 oxydirter Schwefel	% S zu SO_2 oxydirt
		I	II			
	g	*g*	*g*	*g*	*g*	
I	0,5133	0,0705	0,0729	0,0321	0,0655	93
II	0,5320	0,0730	0,0730	0,0318	0,0649	89
III	0,4805	0,0660	0,0671	0,0320	0,0653	99
IV	0,5906	0,0811	0,0779	0,0370	0,0755	93

Die zweite und dritte Spalte ergeben die in den verschiedenen Versuchen gefundenen Mengen $BaSO_4$ ($^5/_4$ der Mengen, die aus 400 *cc* Lösung gefällt wurden), beziehungsweise die aus diesen Mengen berechneten Gesammtmengen des Schwefels. Zu derselben Zeit, wo ich meine Versuche anstellte, wurden von meinem Freunde, Dr. Freih. A. af Schultén, im Auftrage der Stadtbehörden Bestimmungen des Schwefelgehaltes unseres Leuchtgases ausgeführt. Derselbe hatte nicht nur die Güte, mir den von ihm gebrauchten Drehschmidt'schen Apparat zur Verfügung zu stellen, sondern hat es mir auch möglich gemacht, eine Verbrennung stets sofort nach Beendigung seiner Verbrennung anzufangen. Es ist mir hierdurch möglich geworden, in der vierten Spalte die von ihm genau nach dem von Drehschmidt angegebenen Verfahren ermittelten Gesammtschwefelmengen in 50 *l* des Leuchtgases als Controle anzuführen; wie ersichtlich, stimmen die Zahlen der dritten und vierten Spalte mit einander gut.

In der fünften Spalte habe ich mich damit begnügt, nur die Mittelwerthe der Ferroammonsulfatmengen zu verzeichnen, welche der von der schwefligen Säure reducirten Chromsäure in je 10 *cc* von der zu 500 *cc* verdünnten und in der angegebenen Weise titrirten Flüssigkeit entsprachen. Diese Mittelwerthe sind alle aus 4—5 unter einander vorzüglich stimmenden Titrationen erhalten. Da zur vollständigen Oxydation von 6 Molecülen Ferroammonsulfat 2 Molecüle Chromtrioxyd nöthig sind und die Reduction der Chromsäure durch Schwefeldioxyd nach der Gleichung $2\,CrO_3 + 3\,SO_2 = Cr_2(SO_4)_3$ erfolgt, entsprechen 2 Molecüle Ferroammonsulfat also auch 1 Molecül Schwefeldioxyd oder 1 Atom S; aus den Zahlen der fünften Spalte sind somit durch Multiplication mit

$$\frac{1 \text{ Atomgew. S}}{2 \text{ Mol. Gew. } [Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6 H_2O]} = \frac{32}{784}$$

und durch nochmalige Multiplication mit 50 (weil für jede Titration 10 *cc* aus im Ganzen 500 *cc* Lösung gebraucht wurden) die Zahlen der sechsten Spalte erhalten, welche also die Mengen Schwefel angeben, die in jedem Versuche zu Schwefeldioxyd verbrannt worden sind. Die letzte Spalte gibt schliesslich in Procenten die Mengen vom Gesammtschwefel, die zu Schwefeldioxyd oxydirt worden sind. Wie ersichtlich, ist also der grösste Theil des Schwefels als Schwefeldioxyd wiedergefunden.

Um von vornherein den Einwand zu entkräften, dass die stattgefundene Reduction der Chromsäure durch etwa unverbranntes Gas oder durch unvollständig oxydirte Verbrennungsgase hervorgerufen sein könnte, habe ich Leuchtgas direct aus der Leitung durch einen mit 2 *cc* Normal-Chromsäurelösung und 40 *cc* Wasser beschickten Absorptionscylinder Muencke'scher Construction streichen lassen. Der Inhalt des Cylinders wurde, um Gleichförmigkeit mit den früheren Versuchen zu erzielen, bei etwa 50° C. erhalten und gegen 100 *l* Gas in $1^1/_2$ Stunden durchgeleitet. Bei nachherigem Titriren konnte auch nicht die geringste Reduction der Chromsäure wahrgenommen werden. Des weiteren habe ich noch einen Verbrennungsversuch mit dem Apparate von Drehschmidt in derselben Weise wie früher ausgeführt, nur dass unter dem offen gelassenen Ende des Verbrennungscylinders eine Wallrathkerze brannte. Nach 3stündigem Brennen war in der vorgelegten Chromsäurelösung keine Reduction durch Titriren nachweisbar.

Es blieb mir nunmehr nur übrig, die von mir vermuthete Fehlerquelle experimentell nachzuweisen, welche der einzigen quantitativen Methode anhaftet, die meines Wissens zur Entscheidung der Frage zwischen schwefliger Säure und Schwefelsäure benutzt worden ist. Es galt die voraussichtlich leichte Oxydirbarkeit der schwefligen Säure in alkalischer Flüssigkeit durch den Sauerstoff experimentell zu beweisen. Ich will von den in dieser Richtung ausgeführten Versuchen nur die zwei folgenden erwähnen.

Es wurde eine grosse Hahnbürette oben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, in welchen ein Hahntrichter und eine Glasröhre eingepasst waren. Mittelst eines mit Quetschhahn versehenen Gummischlauches war diese Röhre in Verbindung mit einer Röhre, die durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen in die Mitte einer

trocknen Flasche von 10 *l* Inhalt hineinragte. Durch die zweite Oeffnung des Stopfens ging eine Röhre bis an den Boden der Flasche, während durch die dritte Oeffnung eine Röhre nur eben in den Flaschenhals hineinreichte. Durch die Röhre am Boden konnte Luft, die über mit Natronlauge befeuchteten Bimsstein gestrichen war, in die Flasche hineintreten; die letzte Röhre endlich stand in Verbindung mit drei Absorptionscylindern, die auf der anderen Seite mit der Saugpumpe verbunden waren. Zwischen den Absorptionscylindern und der Pumpe war noch eine Gasuhr eingeschaltet, welche die durch die Cylinder passirenden Gasmengen zu messen gestattete.

Die Bürette wurde mit trocknem Schwefeldioxyd gefüllt, und in jeden Absorptionscylinder kamen 20 *cc* einer 5procentigen Kaliumbicarbonatlösung. [1]) Nachdem die Saugpumpe in Thätigkeit gesetzt war, konnte man durch Einlassen von einigen Cubikcentimetern Quecksilber aus dem Hahntrichter in die Bürette und nachfolgendes kurzes Oeffnen des Quetschhahnes zwischen der Bürette und der grossen Flasche immer nach und nach eine kleine Menge Schwefeldioxyd in die Flasche einführen, wo dasselbe sich mit der Luft gleichförmig vermischte, um dann in gleichförmigem Strome zu den Absorptionscylindern zu gelangen.

Da ich diese Versuche den früheren möglichst vergleichbar machen wollte, ist bei jedem Versuche fast dieselbe Menge Schwefeldioxyd verbraucht worden, die aus 50 *l* Leuchtgas entstanden wäre; auch die Luftzufuhr ist so berechnet worden, dass sie ohngefähr dem Ueberschusse an Luft gleich war, welcher der Flamme im Apparate von Drehschmidt zugeführt werden musste, um dieselbe ruhig brennend und vollständig nicht leuchtend zu erhalten. Bei beiden Versuchen betrug somit die während $1^1/_2$ Stunden durch die Cylinder gesogene Luftmenge 100 *l*, und während dieser Zeit wurden etwa 70 *cc* Schwefeldioxyd in die Flasche hereingelassen. Der erste Cylinder wurde wie früher auf 50° C. erhalten. Nach beendigtem Versuche wurden die Cylinder ausgespült, die Flüssigkeitsmenge mit ausgekochtem Wasser auf 500 *cc* gebracht und 400 *cc*, nach Erhitzen mit Brom, zur Ausfällung von Schwefelsäure benutzt. Die übrigen 100 *cc* dienten zum Titriren von Schwefeldioxyd in der früher angegebenen Weise (zu 12,5 *cc* der Lösung wurden 10 *cc* $^1/_{100}$ normaler

---

[1]) Ich habe Bicarbonat angewandt, weil auch bei Untersuchung der Verbrennungsproducte von Leuchtgas als Absorptionsmittel benutztes kaustisches Alkali binnen Kurzem in Bicarbonat übergeführt werden muss.

Chromsäure, etwa 10 *cc* Schwefelsäure und eine abgewogene Menge Ferroammonsulfat gesetzt und der Ueberschuss des letzteren mit Permanganat titrirt).

Als Mittel aus mehreren übereinstimmenden Titrationen wurde die Menge von Ferroammonsulfat, welche dem nicht reducirten Antheile der benutzten Chromsäure entsprach, im ersten Versuche zu 0,0032 *g*, im zweiten zu 0,0042 *g* berechnet. Die gefundenen Mengen Baryumsulfat in der ganzen Absorptionsflüssigkeit betrugen 0,5681, beziehungsweise 0,6563 *g*. Berechnet man aus diesen Zahlen, analog wie oben, die Mengen Schwefeldioxyd, welche während der Versuche zu Schwefelsäure oxydirt worden sind, so findet man, dass im ersten Falle 93,3 %, im zweiten Falle 92,5 % von der in die Absorptionsflüssigkeit gelangten schwefligen Säure in Schwefelsäure übergegangen waren. Es ist somit unter Versuchsbedingungen, die denen möglichst ähnlich gewählt worden sind, unter welchen man nach dem Young'schen Verfahren das wahre Verhältniss zwischen primär gebildeter schwefliger Säure und Schwefelsäure hätte bestimmen sollen, thatsächlich schon während des Versuches das Schwefeldioxyd zum grössten Theil in Schwefelsäure verwandelt worden.

Es kann folglich in Anbetracht der zuletzt beschriebenen Versuche den nach der Young'schen Methode ausgeführten Bestimmungen nicht die Beweiskraft zuerkannt werden, die denselben ziemlich allgemein beigemessen worden ist. Ebenso scheint mir der Werth, den Lieben, sowie Dennstedt und Ahrens im Hinblick auf die Entscheidung der Frage zwischen der Bildung von Schwefeldioxyd oder Schwefelsäure auf den Versuch von Ulex legen, zu hoch angeschlagen zu sein. Dies aus zwei Gründen. Erstens lässt sich überhaupt schwerlich mit dieser Anordnung überzeugend beweisen, dass die aufgefangene freie Schwefelsäure wirklich schon in der Gasflamme entstanden ist. Zweitens ist der Versuch in keiner Weise quantitativ auszuführen. Wenn nun Dennstedt und Ahrens doch versucht haben, dies zu thun und in zwei Versuchen vom wirklich verbrannten Schwefel im Ganzen nur 2,98 %, beziehungsweise 6,09 % als Schwefelsäure haben auffangen können, so kann diesem Ergebnisse auch ungezwungen eine Deutung gegeben werden, die für ihre Ansicht, dass Schwefelsäure das Hauptverbrennungsproduct des Schwefels im Leuchtgase sei, sehr ungünstig ist.

Lieben führt in der citirten Abhandlung noch eine ausgedehnte Reihe von Versuchen an, die er so angestellt hat, dass er die Ver-

brennungsgase von der Leuchtgasflamme an Lösungen hat vorbeistreichen lassen, die in Schalen über der Flamme verdampften. Er hat dann fast immer nach einiger Zeit in den Lösungen Schwefelsäure nachweisen können, aber wie er selbst ausdrücklich hervorhebt, war die gefundene Schwefelsäuremenge in hohem Grade von der Natur der in Lösung befindlichen Substanz abhängig. Am meisten war die Schwefelsäure in basischen Lösungen oder Lösungen von Salzen flüchtiger organischer Säuren anzutreffen, weniger in Lösungen der neutralen Salze starker Säuren ($NaCl$, $BaCl_2$), noch weniger in destillirtem Wasser; am wenigsten Schwefelsäure war in mit Salzsäure schwach angesäuerter Baryumchloridlösung nachzuweisen, und in reiner Salzsäure endlich konnte beim Abdampfen keine Schwefelsäure gefunden werden.

Wenn man mit Lieben annimmt, dass in den Verbrennungsgasen die Schwefelsäure schon hauptsächlich fertig gebildet vorkommt, ist es schwer einzusehen, warum dieselbe unter sonst vergleichbaren Umständen von verschiedenen wässerigen Lösungen aus den vorüberstreichenden Gasen in verschiedener Menge aufgenommen werden sollte. Sind aber einmal die Schwefelsäuremolecüle in die Lösung hineingerathen, so wird schon die Nichtflüchtigkeit der Schwefelsäure sie am Entweichen verhindern. Anders aber gestaltet sich die Sache, wenn der Schwefel in Form von Schwefeldioxyd in den Flammengasen auftritt. Von alkalischen Flüssigkeiten werden die einmal hineingerathenen Schwefeldioxydmolecüle auf immer festgehalten, um nach und nach oxydirt zu werden; in Lösungen der neutralen Salze schwacher flüchtiger Säuren wird sich um die Base ein Kampf zwischen den beiden Säuren erheben, in welchem die schweflige Säure nur in dem Maasse den Sieg endgültig davonträgt, als sie zu Schwefelsäure oxydirt wird. In Wasser und Lösungen starker Säuren endlich sind die Bedingungen für die Bindung der schwefligen Säure am ungünstigsten und die Bindung kann ohne die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure gar nicht endgültig bestehen bleiben. Ich kann aus diesen Gründen die Versuche von Lieben nur als eine willkommene Bestätigung der von mir gefundenen Resultate betrachten.

Da Schwefel jedenfalls hauptsächlich zu Schwefeldioxyd verbrennt, hat Young (l. c.) das von ihm behauptete überwiegende Entstehen von Schwefelsäure in der Leuchtgasflamme auf die Gegenwart oder das gleichzeitige Entstehen von Wasserdampf zurückführen wollen. Er hat, um dies zu beweisen, ein Gemisch aus Wasserstoff und Schwefelwasserstoff (etwa 4 %) in demselben Apparate und mit vorgelegtem Aetznatron ver-

brannt, und hat nach der Verbrennung kein Schwefeldioxyd nachweisen können. Wie es aber mit den Young'schen Versuchen steht, glaube ich schon dargethan zu haben. Lieben zieht zur Erklärung der überwiegenden Bildung von Schwefelsäure in der Leuchtgasflamme noch obendrein die hohe Temperatur dieser Flamme heran. Hiergegen möchte ich bemerken, dass, nach den thermochemischen Daten über die Verbrennungswärme des Schwefelwasserstoffes[1]) zu urtheilen, auch die Schwefelwasserstoffflamme eine recht hohe Temperatur besitzen muss, und doch verbrennt hier, wie bekannt, der Schwefel weit überwiegend zu Schwefeldioxyd, obgleich ausserdem noch Wasser entsteht.

Es können somit schon Bedenken gegen die theoretischen Gründe gehegt werden, auf welche man die Annahme von einer überwiegenden Erzeugung von Schwefelsäure in Leuchtgasflammen hat stützen wollen. Auch die Schäden, die durch den Schwefelgehalt des Leuchtgases hervorgerufen werden, sind in der Praxis wohl nie so gross gefunden worden, wie sie beobachtet werden müssten, wenn wirklich der Schwefel fast vollständig zu Schwefelsäure verbrennen würde.

Ich will mit diesen Bemerkungen keineswegs verneint haben, dass ein Theil des Schwefels wirklich zu Schwefelsäure verbrenne; schon bei meinen Versuchen habe ich nicht die ganze Schwefelmenge als Schwefeldioxyd wiederfinden können. Worauf diese partielle Bildung von Schwefelsäure zurückzuführen ist, mag dahingestellt bleiben. Přivoznik[2]) hat dieselbe mit dem dem Leuchtgase oder der Atmosphäre entstammenden Ammoniak in Zusammenhang bringen wollen. Auch ich habe zuerst an den Ammoniakgehalt des Leuchtgases gedacht, aber fast gleichzeitig gemachte Bestimmungen desselben in unserem Gase ergaben Mengen (im Mittel 0,034 *g* in 1 Cubikmeter), die nur zum Neutralisiren von etwa $^1/_3$ der entstandenen Schwefelsäure ausgereicht hätten. Man könnte vielleicht auch an die kleinen Spuren von Salpetersäure denken, die bei Verbrennungen in Luft oft beobachtet worden sind. Nur weitere Versuche können jedoch hierüber entscheiden.

Jedenfalls hoffe ich bewiesen zu haben, dass der Schwefel des Leuchtgases in den gewöhnlichen (auch nicht leuchtenden) Flammen zum grössten Theil in Schwefeldioxyd übergeht.

Helsingfors (Finnland), October 1894.

---

1) Thomsen, thermochem. Untersuchungen, Bd. IV, S. 188.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 25, 2200 u. 2676 (1892).

Zum Nachweis von Blutflecken in gerichtlichen Fällen.

Von

Friedr. Gantter.

Die Erkennung und Nachweisung von Blutspuren auf rostigem Eisen ist bekanntlich dadurch erschwert und in den meisten Fällen unmöglich gemacht, dass es nicht gelingt, aus der durch das Eisenoxyd unlöslich gemachten Blutsubstanz Häminkrystalle zu erhalten oder damit andere Reactionen zum Nachweis des Blutes anzustellen. In der Regel lautet daher in solchen Fällen das Ergebniss der Untersuchung, namentlich wenn dieselbe erst nach längerem Verweilen der Flecken auf dem rosthaltigen Eisen vorgenommen werden musste. dahin, dass es nicht möglich gewesen sei, Blut mit Sicherheit nachzuweisen, dass dies aber bei der grossen Schwierigkeit, Blut unter solchen Umständen überhaupt nachzuweisen, kein Beweis für die gänzliche Abwesenheit von Blut auf dem fraglichen Gegenstand sei. Sehr häufig ist es nun aber nicht nur von Wichtigkeit, die Gegenwart von Blut nachzuweisen, sondern eben so wichtig, den sicheren Nachweis der vollständigen Abwesenheit von Blut zu führen, d. h. zu beweisen, dass die fraglichen Flecken sicher nicht von Blut herrühren.

Ein gutes Mittel zu letzterem Zweck bietet das Verhalten der Blutsubstanz zu Wasserstoffhyperoxyd. Bringt man zur geringsten Spur Blutsubstanz einen Tropfen Wasserstoffhyperoxydlösung, so findet, ausgehend von der Blutsubstanz, augenblicklich eine deutlich sichtbare, allmählich sich steigernde Entwicklung von Sauerstoffgas statt, so dass der Tropfen sehr bald in eine weisse schaumige Masse verwandelt wird, welche ihre schaumige Beschaffenheit lange Zeit beibehält. Diese Reaction wird auf folgende Weise am deutlichsten sichtbar.

Auf ein Objectglas, welches man, um die Reaction schärfer sichtbar zu machen, auf ein schwarzes Papier legt, bringt man einen Tropfen der Blutsubstanzlösung, oder, wenn eine solche, wie bei Flecken auf rosthaltigen Eisen, nicht erhalten werden konnte, einen kleinen Theil des abgeschabten Rostes, bedeckt denselben mit einem Tropfen sehr schwach alkalischen Wassers und lässt einige Minuten stehen, um die Blutsubstanz aufzuweichen. Hierauf setzt man einen Tropfen Wasserstoffhyperoxydlösung dazu, worauf man bei Gegenwart der geringsten

Spur von Blutsubstanz nach kurzer Zeit zahlreiche, verhältnissmässig grosse Gasblasen sich entwickeln sieht; bei bluthaltigem Rost bemerkt man dabei deutlich, dass die Gasentwicklung nicht von allen Rosttheilchen gleichmässig ausgeht, sondern nur von gewissen Stellen aus, das heisst nur von solchen, an welchen Bluttheilchen haften. Die Gasblasen vereinigen sich dann nach einiger Zeit zu einem auf dem schwarzen Papier schneeweiss erscheinenden zarten Schaum, der einige Stunden lang stehen bleibt, ohne zu zerfliessen. Charakteristisch ist dabei, dass der Schaum sich vom Rande des Tropfens nach dessen Mitte hin zusammenzieht, so dass der scharf abgegrenzte weisse Schaum von einem Ring klarer Flüssigkeit umgeben erscheint.

Eine Verwechslung dieser Erscheinung mit gewöhnlichen Luftblasen ist nicht wohl möglich. Es treten zwar beim Befeuchten des Rostpulvers mit dem schwach alkalischen Wasser manchmal einzelne Luftbläschen auf, dieselben verschwinden aber sehr bald wieder, wenn man mit einem dünnen Glasstäbchen umrührt, ehe man das Wasserstoffhyperoxyd zusetzt.

Tritt die Reaction nicht ein, so ist dies ein sicherer Beweis dafür, dass die Rostflecken kein Blut enthielten. Leider kann umgekehrt das Eintreten der Reaction nicht als positiver Beweis für die Gegenwart von Blut angesehen werden, da auch andere thierische Flüssigkeiten, wie zum Beispiel Eiter, dasselbe Verhalten gegen Wasserstoffhyperoxyd zeigen wie Blut.

Mit Nutzen lässt sich die Reaction auch zur näheren Prüfung der Häminkrystalle benutzen, wenn man, wie es manchmal vorkommt, im Zweifel ist, ob die beobachteten Krystalle wirklich Häminkrystalle sind. Behandelt man das mikroskopische, die Krystalle zeigende Präparat in der angegebenen Weise, so tritt eine sofortige sehr starke Gasentwicklung ein, während keine Veränderung eintritt, wenn die Krystalle keine Häminkrystalle sind. Die Reaction eignet sich auch zur bequemen Vorprüfung von Flecken auf Blut. Das Alter der Flecken auf Rost scheint dabei keinen grossen Einfluss auf die Deutlichkeit der Reaction auszuüben, wenigstens wurde bei 6 Monate alten Flecken die Reaction eben so scharf wie bei frischen erhalten.

Heilbronn a. N., Laboratorium des Verfassers, October 1894.

Neuerungen an Glashähnen.

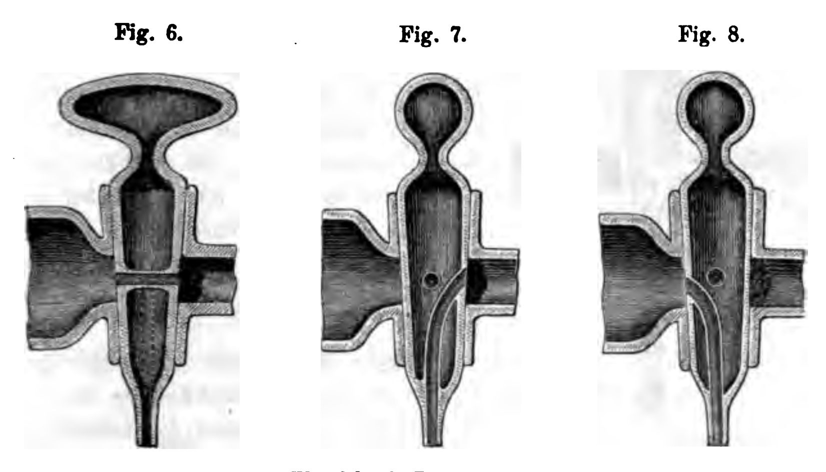
Von

Dr. H. Wolpert,

Assistent am hygienischen Institut der Universität Berlin.

Der Winkler'sche Dreiweghahn, dessen Construction und Benutzungsweise aus Fig. 6—8 hervorgeht, gab mir Anlass zu einer Abänderung. Der Hahnschlüssel läuft beim Winkler'schen Hahn in eine Röhrenspitze aus, die zum Aufstecken eines Gummischlauchs bestimmt ist. Des öfteren hatte ich nun bei verschiedenen physi-

Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.



Winkler's Dreiweghahn.

kalisch-chemischen Arbeiten zwei solcher Röhrenspitzen mit einem Gummischlauch zu verbinden und es ergab sich dabei der Missstand, dass durch die Drehung des einen Hahns der andere Hahn ebenfalls, in nicht erwünschter Weise, eine Drehung mit erfuhr. Als ich nun, statt einen engen Schlauch auf die Schlüsselspitzen, einen weiteren über den unteren Theil der beiden Hahnmäntel stülpte, war dem zwar abgeholfen; aber es zeigte sich dafür der andere Missstand, dass, wegen der Berührung der ungedeckten Schlüsselröhre mit dem Schlauch, der Schlüssel niemals verlässlich sicher im Mantel sass, auch wenn, wie es sich für jeden derartigen Glashahn gehört, ein übergestreiftes Gummiringchen den Schlüssel im Mantel festzuhalten suchte.

Deshalb änderte ich den Winkler'schen Hahn derart ab, dass kein Theil des beweglichen Schlüssels von Glas ungedeckt blieb; dies wurde dadurch erreicht (Fig. 9), dass ich das sich verjüngende Röhrenende des beweglichen Schlüssels wegliess und dafür, ohne irgend eine sonstige Aenderung, den unbeweglichen Mantel verjüngt endigen liess. Damit war principiell erreicht, was ich wollte; aber der Hahn konnte für manche meiner Zwecke noch einfacher, billiger und gleichwohl noch zweckmässiger werden. Dieser Glashahn ist, ganz ebenso wie der ursprüngliche Winkler'sche, wegen seiner zwei Canäle sehr schwierig herzustellen. Der gekrümmte Längscanal muss vor der Glasbläserlampe unmittelbar gebildet und dann soweit eingeschliffen werden, dass er mit den Oeffnungen in den Ansätzen stimmt. Auch die lichte Weite der beiden Canäle in der Höhlung des Schlüssels ist, soll der Hahn nicht zu unförmig und dazu übermässig theuer werden, recht beschränkt; enge Canäle machten sich mir aber, bei bestimmten Versuchen, durch einen grossen Reibungswiderstand, welchen sie durchgeleiteter Luft boten, unvortheilhaft bemerkbar.

Fig. 9.



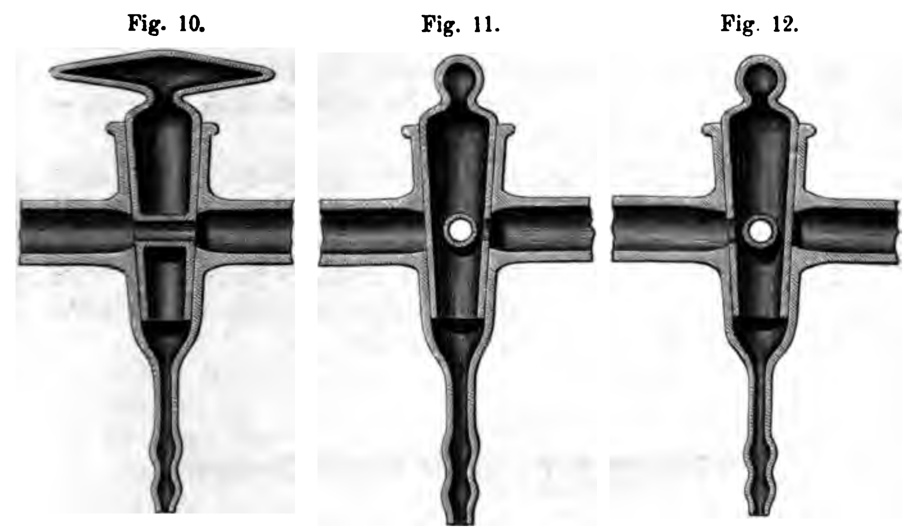
Winkler-Wolpert's Dreiweghahn.

Wegen des grossen Reibungswiderstandes der engen Canäle änderte ich den Hahn weiter so ab, dass der Längscanal wegblieb (Fig. 10—12, S. 163); das ging für meine Zwecke und geht für viele andere Zwecke recht wohl an. Nun konnte auch die Bohrung leicht eine so grosse werden, dass sie für die durchgeleitete Luft so gut wie keinen Widerstand bot, und der Hahn wurde dadurch nicht unförmiger, im Gegentheil er konnte kleiner gehalten werden; er wurde wesentlich billiger besonders auch deshalb, weil die schwierige Herstellung des gebogenen zweiten Canals in Wegfall kam.

Ebenso kann unmittelbar beim Winkler'schen Hahn ohne sonstige Aenderung der gebogene zweite Längscanal in denjenigen Fällen aus der Schlüsselhöhlung wegbleiben (Fig. 13, Seite 163), wo er, wie in den meinigen, vollkommen zwecklos ist und die Herstellung nur vertheuert: Fig. 13 entspricht der Fig. 8, Seite 161, der Quercanal kann

dann ebenfalls, wie das beim Hahn der Fig. 10—12 der Fall, ohne Preiserhöhung sehr weit werden.

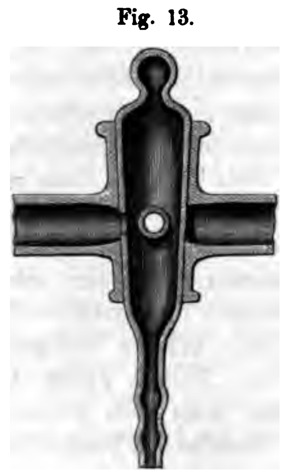
Fig. 10. Fig. 11. Fig. 12.



Wolpert's Dreiweghahn.

Auch beim gewöhnlichen Glashahn hat die Neuerung, einen Schutzmantel über das in der Regel überragende untere Ende des Hahnschlüssels zu wölben, (Fig. 14), ihren nicht zu unterschätzenden Vortheil.

Fig. 13.



Winkler's Dreiweghahn, modificirt.

Fig. 14.



Einfacher Hahn mit Schutzhaube.

Denn hat man das vorschriftsmässige Gummiringchen auch einmal vergessen über den Hahn zu ziehen, so fliegt doch nicht gleich durch ein versehentliches Anstossen des unteren, beziehungsweise hinteren Hahnendes, der Schlüssel aus dem Mantel heraus; es kann selbstverständlich die deckende Schutzhaube auch als weitere kugelförmige Wölbung ausgeführt werden, und das Untertheil des Schlüssels auch mehr als gezeichnet in die Wölbung hineinragen.

Die neuen Hähne sind unter keinerlei gesetzlichen Schutz gestellt, hoffentlich werden sie bald von jeder Glasbläserei hergestellt, welche physikalisch-chemische Apparate verfertigt; doch will ich nicht unterlassen, zu bemerken, dass die hiesige strebsame junge Firma Paul Altmann, Luisenstrasse, mir die Hähne preiswerth und zu meiner Zufriedenheit lieferte und darin Lager hält.

Ueber Siede-Verzug und Flüssigkeitsauswurf.

Von

Dr. H. Wolpert,

Assistent am hygienischen Institut der Universität Berlin.

In dieser Zeitschrift **33**, 344, ferner in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin **27**, 964 ist ein neuer Kolben, mit einem Stiftchen von rothem Einschmelzglas auf dem Boden, beschrieben worden. Das rothe Stiftchen soll, infolge besserer Wärmeleitung, ein regelmässigeres Kochen der Siedeflüssigkeit zur Folge haben. Sehr erfreut, ein weniger umständliches Verfahren als das bisher von mir angewendete angegeben zu finden, liess ich mir sofort einen solchen Originalkolben kommen. Leider sah ich meine Erwartungen nicht bestätigt; denn wie in einem gewöhnlichen Kolben, so siedeten auch in diesem neuen bestimmte Flüssigkeiten, auf die es mir ankam (insbesondere schwefelsäurehaltige Lösungen) unregelmässig und wurden auch hier, ohne voraus ersichtliche Ursache, manchmal plötzlich zum Theil ausgeworfen, nachdem allerdings auch hier eine vorangehende grössere Siedepause auf das, was kommen würde, hingedeutet hatte. Deshalb kehrte ich zu meiner früheren Einrichtung zurück, welche, wenn auch umständlicher, sich mir besser bewährt hatte, und will dieselbe hier beschreiben, weil sie wohl auch anderorts von Nutzen sein kann.

Die Einrichtung ergibt sich eigentlich schon aus der nachstehenden bildung (Fig. 15). Auf dem Kolben sitzt ein schwerer Glastrichter, l durch die Trichterre reicht ein nicht zu ıner Glasstab von beiger Länge bis auf ı Boden des Kolbens ab. Der enge Zwienraum zwischen Glasb und Innenseite der chterröhre, durch welın die Dämpfe entichen müssen, setzt h alsbald durch Conısflüssigkeit zu, aber für einen Moment, l dann immer und ner wieder für einen ment. Wegen des nit Hand in Hand ıenden fortwährenden chsels einer höheren l niedrigeren Dampfnnung, wechselt auch Siedeflüssigit beständig ihren depunkt, innerhalb r enger Grenzen, und mmt nicht zur ıhe.

Fig. 15.



Der Glasstab soll unten nicht spitz ausgezogen oder ausgebrochen n, sondern eben stumpf oder besser noch stark verdickt, jedenfalls r mit platter Unterfläche endigen.

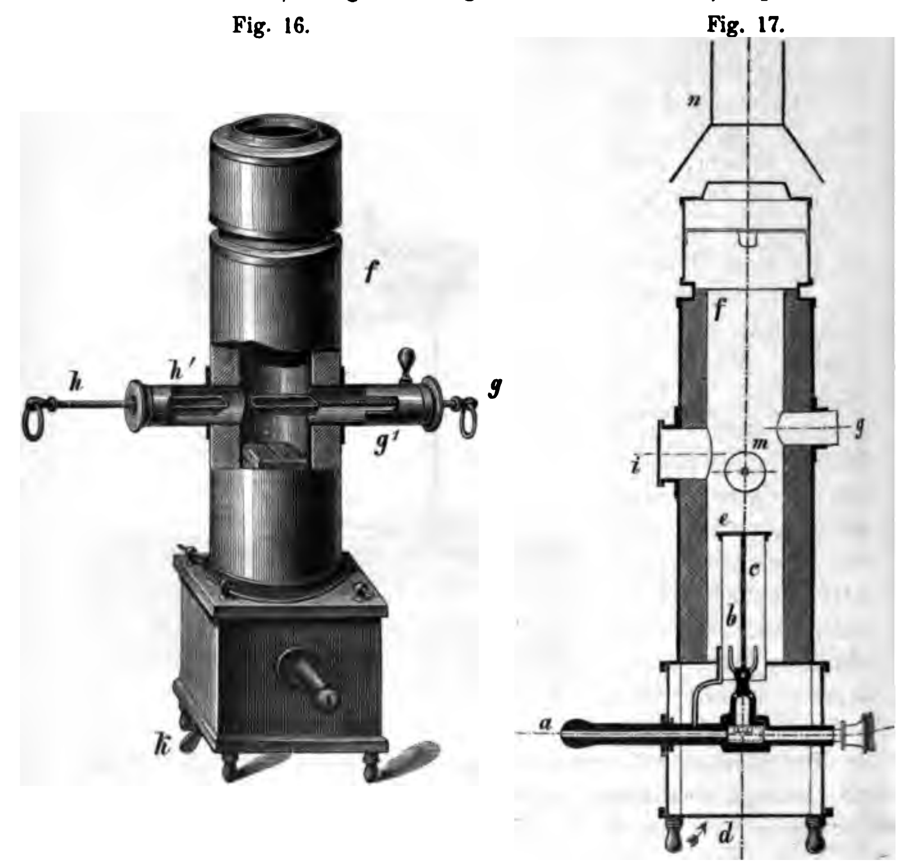
Ueber einen neuen Brenner für Natriumlicht.

Von

Richard Přibram.

Bei meinen polarimetrischen Untersuchungen benutze ich seit einiger Zeit zum Zwecke der Erzeugung von Natriumlicht einen Brenner, welcher ein sehr intensives, ruhiges Licht gibt und eine einfache, bequeme Ein-

Fig. 16. Fig. 17.



richtung zum Einführen des Salzes in die Flamme besitzt, welche es ermöglicht, längere Zeit bei constanter Beleuchtung zu arbeiten. Da dieser Brenner sich bei der Durchführung grösserer Versuchsreihen bewährt hat, so halte ich es nicht für überflüssig, in Nachstehendem eine kurze Beschreibung zu geben.

Das bei a (Fig. 16 u. 17) eingeführte Gas strömt durch die Düsenöffnungen bei b aus und mengt sich in dem Brenneraufsatz c mit der bei d einströmenden Luft. Bei e, wo das Gas entzündet wird, befindet sich ein Drahtnetz und es mündet daselbst auch ein besonderes Gaszuleitungsröhrchen, welches zur Erzeugung einer kleinen Reserveflamme dient, die fortbrennt, auch wenn die grosse Flamme bei etwaiger Unterbrechung der Versuche abgelöscht wird. Mit Hülfe dieser kleinen Flamme lässt sich der Brenner jeder Zeit leicht wieder entzünden. Der mit Asbest ausgekleidete Mantelaufsatz f, welcher nach Art der für photographische Zwecke dienenden Lampen gedeckt ist, trägt vier Tubulaturen, von denen die eine m zur Verbindung mit dem Polarisationsapparate dient, während eine zweite, in der Figur mit i bezeichnet, mit einer Klappe versehen ist und das Entzünden und die Beobachtung der Flamme ermöglicht. Bei g und h können zwei Platinschiffchen in die Flamme eingeführt werden. Ein geschmolzenes Gemenge von gleichen Theilen Natriumchlorid und Natriumbromid wird zur Erzeugung des Natriumlichtes benutzt und bei g′ und h′ eingefüllt. Ein einfacher Druck auf die Führungsstange bei g oder h genügt, um, wenn das eine Schiffchen leer ist, dasselbe auszuschalten und das zweite in die Flamme einzuführen. Mittelst des Griffes k kann durch Drehung einer durchlochten Scheibe die Luftzufuhr regulirt werden. Der Brenner wird unter ein trichterförmig erweitertes Rohr n gestellt, welches mit einem Schornstein in Verbindung gebracht ist, um den Abzug der Salzdämpfe zu ermöglichen.

Czernowitz, chemisches Laboratorium der k. k. Universität.

Ueber einen einfachen Extractionsapparat.

Von

Richard Přibram.

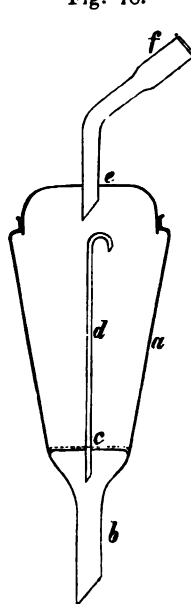
Vor mehr als zwanzig Jahren habe ich gelegentlich der Besprechung einer Methode der Milchanalyse [1]) einen sehr einfachen Extractionsapparat beschrieben, der aber wenig bekannt geworden zu sein scheint.

Seither ist eine grosse Anzahl solcher Apparate construirt worden, von denen manche Kautschukverbindungen erheischen, während andere,

[1]) Diese Zeitschrift **10**, 110 (1871).

bei denen dies nicht der Fall ist, wohl wahre Meisterstücke der Glasbläserkunst darstellen, aber eben deshalb meist sehr zerbrechlich und schwer zu reinigen sind. Ich bin deshalb, nachdem ich im Laufe der Zeit die verschiedensten Constructionen in Anwendung gezogen, immer wieder gerne zu meinem alten Verfahren zurückgekehrt und halte es nicht für überflüssig, auf dasselbe neuerlich aufmerksam zu machen und die Form, in welcher ich den Apparat gegenwärtig verwende, näher zu beschreiben.

Fig. 18.



Wie aus Fig. 18 ersichtlich, besteht der Extractionsapparat aus einem conisch zulaufenden Gefäss a, welches in ein engeres Rohr b ausmündet. Bei c ist eine siebartig durchlöcherte Glasplatte eingeschliffen, in die das an dem oberen Ende umgebogene Rohr d eingeschmolzen ist.[1])

Die Kappe e ist eingeschliffen und trägt den stumpfwinklig gebogenen Vorstoss f, welcher mit einem aufsteigenden Kühler in Verbindung gesetzt wird.

Will man diesen Apparat zu Extractionen benutzen, so legt man auf die Siebplatte c ein der Grösse derselben entsprechendes rund geschnittenes Stückchen Filtrirpapier, das in der Mitte durchlocht ist, um das Ueberschieben über das Rohr d zu ermöglichen. Dann trägt man die zu extrahirende Substanz ein, setzt den mit dem Kühler verbundenen Deckel e auf und verbindet das untere Ansatzrohr b durch einen Kork mit einem Kölbchen, welches die zum Extrahiren verwendete Flüssigkeit enthält. Will man die Anwendung von Korken ganz vermeiden, so kann man selbstverständlich das Rohr b in das Kölbchen einschleifen lassen und ebenso bei dem Vorstoss f ein eingeschliffenes Kühlrohr verwenden.

Erwärmt man das Kölbchen, so durchdringen die Dämpfe des Lösungsmittels zum Theil die zu extrahirende Substanz; der grössere Theil derselben aber gelangt durch das Rohr d in den Kühler, wird dort condensirt, tropft dann auf die in dem Apparat befindliche Sub-

---

[1]) Diese Biegung hat den Zweck, das Hineinfallen von Substanztheilchen in das Rohr d bei dem Füllen des Apparates zu verhindern.

stanz, extrahirt dieselbe und gelangt dann, durch die Filterschicht gereinigt, wieder in das Kölbchen. Durch Auflegen einer mehrfach durchlöcherten Glasplatte auf die zu extrahirende Substanz, kann man eine noch gleichmässigere Vertheilung des Lösungsmittels beim Auftropfen erzielen, wobei das Gewicht der Glasplatte auch dazu beiträgt, einen Druck auf die Substanz auszuüben und das Durchfliessen des Lösungsmittels zu beschleunigen.

Je nach der Grösse der Apparate lassen sich beliebige Mengen von Substanz auf diese Weise rasch und vollkommen extrahiren. Die extrahirte Substanz kann man dann leicht ohne jeden Verlust aus dem Apparate herausnehmen.

Derartige Apparate werden in sehr guter Ausführung von der Firma W. J. Rohrbeck's Nachfolger in Wien (Kärntnerstrasse 59) in zwei Grössen vorräthig gehalten.

Czernowitz, chemisches Laboratorium der k. k. Universität.

Apparat zum Abmessen kleiner Quecksilbermengen bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Wilfarth.

Von

Dr. Paul Liechti, Bern.

Um bei der Bestimmung des Stickstoffs nach dem Kjeldahl-Wilfarth'schen Verfahren das lästige und ungenaue Pipettiren des Quecksilbers zu umgehen, habe ich einen kleinen Apparat construirt, dessen grosse Einfachheit und Zuverlässigkeit mich veranlasst, ihn weiteren Kreisen bekannt zu geben.

Fig. 19.



1/8 nat. Grösse.

Der ganz aus Glas verfertigte Apparat besteht, wie aus der Fig. 19 ersichtlich ist, aus einem Hahn mit einem kleinen, oben angeschmolzenen Behälter für das Quecksilber, welcher zum Schutze gegen Staub mit einem durchbohrten Korke und einer Glasröhre in geeigneter Weise verschlossen ist. Der Hahn besitzt eine kleine, kegelförmige, polirte Ausbohrung zur Aufnahme des Quecksilbers. Wird derselbe so gestellt, dass die Ausbohrung mit dem Quecksilberbehälter communicirt, so tritt die Luft aus der Bohrung des Hahnes, worauf sich dieselbe mit dem

ihr entsprechenden Quantum von Quecksilber füllt, welches nach einer Drehung um 180° in den darunter stehenden Kolben fällt. Durch fernere Drehung des Hahnes und Entleerung der Bohrung können sehr rasch und beliebig oft die gleichen Mengen Quecksilber abgemessen werden.

Der Apparat hat einige Aehnlichkeit mit dem von Wrampelmeyer[1]) construirten; er unterscheidet sich aber von diesem nicht nur wesentlich durch seine ausschliessliche Construction aus Glas, welche die jeweilige Füllung und Entleerung zu beobachten gestattet, sondern auch durch die andere Art der Füllung der Ausbohrung mit Quecksilber, indem bei vorliegendem Apparate die Luft aus der Ausbohrung durch das Quecksilber hindurch entweicht, während bei dem Wrampelmeyer'schen Apparate die Luft in der Ausbohrung zusammengedrückt wird und eine dem Druck entsprechende Menge Quecksilber eintritt. Zum Hervorbringen des Druckes hat der Wrampelmeyer'sche Apparat eine 760 *mm* lange, mit Quecksilber gefüllte Röhre, welche in einem Glasgefäss endigt, das als Reservoir dient. Die dadurch bedingten grossen Dimensionen des Apparates machen denselben etwas unbequem. Dieser Uebelstand fällt bei meinem Apparate weg, indem derselbe in seiner ganzen Länge, inclusive Quecksilberreservoir nur etwa 18 *cm* misst. Die Bohrung des Hahnes kann natürlich für verschiedene Mengen von Quecksilber angefertigt werden. In der chemischen Versuchs- und Controlstation der Universität Bern, wo der Apparat seit einiger Zeit im Gebrauche ist, benutzen wir einen Hahn mit einer Bohrung, welche genau 1 *g* Quecksilber fasst.

Der Apparat, sammt passendem Gestell, nimmt einen kleinen Raum ein und kann von der bekannten Firma C. Desaga in Heidelberg bezogen werden.

Chemische Versuchs- und Controlstation der Universität Bern,
15. Januar 1895.

[1]) Diese Zeitschrift **28**, 333 (1889).

Ueber die Bestimmung des Antimons als antimonsaures Antimonoxyd.

Von

Otto Brunck.

Die Methode der Bestimmung des Antimons als antimonsaures Antimonoxyd von Bunsen [1]) ist seit längerer Zeit schon in Misscredit ge-then, nachdem sie früher fast allgemein im Gebrauche war und auch der letzten Auflage des Lehrbuches von Fresenius noch als durchs brauchbar empfohlen wird. Ursache daran ist hauptsächlich eine ätere Publication von Bunsen [2]), worin er die von ihm früher empfohne Methode als unzuverlässig vollständig fallen lässt und durch eine ue — Bestimmung des Antimons als Pentasulfid — ersetzt. Nach inen Untersuchungen liegt die Zersetzungstemperatur des Tetroxyds cht viel höher als dessen Bildungstemperatur, so dass es schwierig ist, n Punkt zu treffen, wo das Gewicht des Tiegelinhalts dem Tetroxyde s angewandten Antimons entspricht. Bei fortgesetztem Glühen nimmt s Gewicht des Tiegels stetig ab und es konnten sogar 0,1 *g* der Subanz in 6 Stunden vollständig verflüchtigt werden.

Diese Beobachtung steht in directem Widerspruche mit den Angaben r meisten Lehr- und Handbücher der Chemie, auch des neuesten von ammer, die das Tetroxyd als unschmelzbar und glühbeständig beichnen. Dies, sowie der Umstand, dass die genannte Methode noch elfach in der Praxis angewandt und auch verschiedentlich in neueren ehrbüchern der quantitativen Analyse empfohlen wird, veranlassten mich, e Glühbeständigkeit des Antimontetroxyds und die darauf basirende rauchbarkeit obiger Bestimmungsmethode des Antimons eingehend zu ntersuchen.

Chemisch reines Antimon, erhalten durch Reduction von reinstem ntimonsauren Kali mit Cyankalium [3]), wurde in einem Porzellantiegel

---

[1]) Liebig's Annalen d. Chemie **106**, 3.

[2]) Liebig's Annalen d. Chemie **192**, 316.

[3]) Beim Zusammenschmelzen grösserer Mengen von antimonsaurem Kali und Cyankalium finden oft heftige Explosionen unter Zertrümmerung des Tiegels und Umherschleudern des geschmolzenen Inhalts statt. Gefahrlos lässt sich die Reduction ausführen, wenn man eine kleine Menge des Gemisches beider Substanzen in einem geräumigen Porzellantiegel einschmilzt und den übrigen Theil n kleinen Portionen in die glühende Schmelze einträgt, wobei man jedesmal wartet, bis die stürmische Reaction beendet ist.

ihr entsprechenden Quantum von Quecksilber füllt, welches nach einer Drehung um 180° in den darunter stehenden Kolben fällt. Durch fernere Drehung des Hahnes und Entleerung der Bohrung können sehr rasch und beliebig oft die gleichen Mengen Quecksilber abgemessen werden.

Der Apparat hat einige Aehnlichkeit mit dem von Wrampelmeyer[1]) construirten; er unterscheidet sich aber von diesem nicht nur wesentlich durch seine ausschliessliche Construction aus Glas, welche die jeweilige Füllung und Entleerung zu beobachten gestattet, sondern auch durch die andere Art der Füllung der Ausbohrung mit Quecksilber, indem bei vorliegendem Apparate die Luft aus der Ausbohrung durch das Quecksilber hindurch entweicht, während bei dem Wrampelmeyer'schen Apparate die Luft in der Ausbohrung zusammengedrückt wird und eine dem Druck entsprechende Menge Quecksilber eintritt. Zum Hervorbringen des Druckes hat der Wrampelmeyer'sche Apparat eine 760 *mm* lange, mit Quecksilber gefüllte Röhre, welche in einem Glasgefäss endigt, das als Reservoir dient. Die dadurch bedingten grossen Dimensionen des Apparates machen denselben etwas unbequem. Dieser Uebelstand fällt bei meinem Apparate weg, indem derselbe in seiner ganzen Länge, inclusive Quecksilberreservoir nur etwa 18 *cm* misst. Die Bohrung des Hahnes kann natürlich für verschiedene Mengen von Quecksilber angefertigt werden. In der chemischen Versuchs- und Controlstation der Universität Bern, wo der Apparat seit einiger Zeit im Gebrauche ist, benutzen wir einen Hahn mit einer Bohrung, welche genau 1 *g* Quecksilber fasst.

Der Apparat, sammt passendem Gestell, nimmt einen kleinen Raum ein und kann von der bekannten Firma C. Desaga in Heidelberg bezogen werden.

Chemische Versuchs- und Controlstation der Universität Bern, 15. Januar 1895.

---

[1]) Diese Zeitschrift **28**, 333 (1889).

Ueber die Bestimmung des Antimons als antimonsaures Antimonoxyd.

Von

Otto Brunck.

Die Methode der Bestimmung des Antimons als antimonsaures Anti-
›xyd von Bunsen[1]) ist seit längerer Zeit schon in Misscredit ge-
en, nachdem sie früher fast allgemein im Gebrauche war und auch
er letzten Auflage des Lehrbuches von Fresenius noch als durch-
brauchbar empfohlen wird. Ursache daran ist hauptsächlich eine
ꞅre Publication von Bunsen[2]), worin er die von ihm früher empfoh-
Methode als unzuverlässig vollständig fallen lässt und durch eine
— Bestimmung des Antimons als Pentasulfid — ersetzt. Nach
ꞅn Untersuchungen liegt die Zersetzungstemperatur des Tetroxyds
t viel höher als dessen Bildungstemperatur, so dass es schwierig ist,
Punkt zu treffen, wo das Gewicht des Tiegelinhalts dem Tetroxyde
angewandten Antimons entspricht. Bei fortgesetztem Glühen nimmt
Gewicht des Tiegels stetig ab und es konnten sogar 0,1 *g* der Sub-
z in 6 Stunden vollständig verflüchtigt werden.

Diese Beobachtung steht in directem Widerspruche mit den Angaben
meisten Lehr- und Handbücher der Chemie, auch des neuesten von
nmer, die das Tetroxyd als unschmelzbar und glühbeständig be-
ınen. Dies, sowie der Umstand, dass die genannte Methode noch
ach in der Praxis angewandt und auch verschiedentlich in neueren
rbüchern der quantitativen Analyse empfohlen wird, veranlassten mich,
Glühbeständigkeit des Antimontetroxyds und die darauf basirende
ıchbarkeit obiger Bestimmungsmethode des Antimons eingehend zu
rsuchen.

Chemisch reines Antimon, erhalten durch Reduction von reinstem
monsauren Kali mit Cyankalium[3]), wurde in einem Porzellantiegel

---

[1]) Liebig's Annalen d. Chemie **106**, 3.

[2]) Liebig's Annalen d. Chemie **192**, 316.

[3]) Beim Zusammenschmelzen grösserer Mengen von antimonsaurem Kali und
ıkalium finden oft heftige Explosionen unter Zertrümmerung des Tiegels und
ıerschleudern des geschmolzenen Inhalts statt. Gefahrlos lässt sich die
uction ausführen, wenn man eine kleine Menge des Gemisches beider Sub-
zen in einem geräumigen Porzellantiegel einschmilzt und den übrigen Theil
kleinen Portionen in die glühende Schmelze einträgt, wobei man jedesmal
tet, bis die stürmische Reaction beendet ist.

abgewogen und mit Salpetersäure oxydirt, während der Tiegel mit einem Uhrglase bedeckt war. Nachdem letzteres abgespült war, wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand zuerst gelinde, dann bis zur Rothgluth bei unbedecktem Tiegel erhitzt, bis Gewichtsconstanz eintrat. Das Gewicht des Tiegelinhalts entsprach dann genau dem für das angewandte Antimon aus der Formel Sb_2O_4 berechneten. Der Tiegel wurde hierauf mehrere Stunden lang unbedeckt bei heller Rothglühhitze gehalten, ohne dass die geringste Gewichtsabnahme stattgefunden hätte.

In dieser Weise wurde eine ganze Serie von Bestimmungen mit verschiedenen Mengen Antimon ausgeführt.

	Angewandt Antimon	Gefunden Sb_2O_4	Daraus berechnetes Antimon	Differenz
1)	0,4320 *g*	0,5492 *g*	0,4333 *g*	+ 0,0013 *g*
2)	0,3597 «	0,4553 «	0,3592 «	— 0,0005 «
3)	0,2518 «	0,3210 «	0,2531 «	+ 0,0013 «
4)	0,2051 «	0,2598 «	0,2049 «	— 0,0002 «
5)	0,1126 «	0,1435 «	0,1132 «	+ 0,0006 «
6)	0,0750 «	0,0953 «	0,0751 «	+ 0,0001 «

Daraus geht hervor, dass, wenn in angegebener Weise verfahren wird, das antimonsaure Antimonoxyd thatsächlich als Wägungsform des Antimons benutzt werden kann.

Ich suchte nun zu ermitteln, unter welchen Umständen ein Verflüchtigen des Antimontetroxydes beim Glühen stattfinden könnte.

Eine abgewogene Menge Antimon wurde in beschriebener Weise oxydirt und bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Alsdann wurde der Deckel des Tiegels aufgelegt und das Glühen unter sonst genau gleichen Bedingungen fortgesetzt. Als nach 5 Minuten der Deckel abgenommen wurde, zeigte sich die Innenseite desselben mit glänzenden Nadeln des Trioxyds bedeckt, während dem Tiegel ein weisser Rauch entstieg. Das Gewicht des Tiegels hatte natürlich bedeutend abgenommen. Der gesinterte Rückstand wurde hierauf zerrieben, in einem gleich grossen Porzellantiegel abgewogen und mit derselben Flamme, aber ohne Deckel, auf's Neue geglüht. Nach einstündigem Glühen konnte nicht die geringste Gewichtsabnahme constatirt werden. Wurde dann wieder bei aufgelegtem Deckel geglüht, so wiederholte sich die Erscheinung von vorhin und der Deckel zeigte wieder auf seiner Innenseite ein Sublimat von Antimontrioxyd.

Da nun das Tetroxyd auch bei Abschluss von Luft glühbeständig ist, was aus seinem Verhalten beim Glühen in einer geschlossenen Röhre hervorgeht, wobei nicht die geringste Spur eines Sublimates auftritt, so konnte sein Zerfall in Trioxyd und Sauerstoff beim Glühen im bedeckten Tiegel nur auf den reducirenden Einfluss der Flammengase zurückgeführt werden, eine Annahme, die durch folgenden Versuch ihre Bestätigung fand.

Ein Porzellantiegel, wie er zu den vorigen Versuchen diente, wurde in eine kreisförmig ausgeschnittene Scheibe von Asbestpappe in der Weise eingehängt, dass sie den Rand des Tiegels dicht umschloss. Die Antimonsäure wurde nun zunächst durch Glühen im unbedeckten Tiegel bis zur Gewichtsconstanz in das Tetroxyd übergeführt. Hierauf wurde der Deckel aufgelegt und der Tiegel 1 Stunde bei heller Rothgluth gehalten, ohne dass dabei eine Gewichtsabnahme stattfand oder eine Spur sublimirten Trioxyds bemerkt werden konnte. Wurde die Scheibe dann entfernt, so rief dieselbe Flamme in kürzester Frist eine starke Reduction zu Trioxyd hervor.

Auf diese Weise findet die von Bunsen beobachtete Verflüchtigung des Antimontetroxyds unter Zerfall in Trioxyd und Sauerstoff eine einfache Erklärung. Die Flammengase fangen sich unter dem vorspringenden Rande des Tiegeldeckels, verdrängen im Innern des Tiegels die Luft und üben dann ihre reducirende Wirkung aus. Dies ist auch der Fall, wenn die Flamme nicht den ganzen Tiegel umspült, sondern nur dessen untere Hälfte. Kann jedoch das Innere des Tiegels ungehindert mit der atmosphärischen Luft communiciren, so wird die Wirkung der Flammengase aufgehoben.

Man kann zwar auch im bedeckten Tiegel eine Verflüchtigung vermeiden, wenn man denselben sehr gross wählt und dafür sorgt, dass nur der Boden desselben von der Spitze der Flamme getroffen wird. Da aber beim Abdampfen der Salpetersäure in der Regel Substanz auch an den Wänden hängen bleibt, so ist diese Art des Glühens nicht durchführbar.

Es ist nun zwar im Vorangegangenen der Beweis geliefert,

1) dass beim Glühen der Antimonsäure unter Luftzutritt bald Gewichtsconstanz eintritt,
2) dass das so erhaltene Oxyd des Antimons der Formel Sb_2O_4 entspricht.

Trotzdem habe ich noch einige Bestimmungen von Antimon als Tetroxyd unter vorausgegangener Fällung des Antimons als Sulfid ausgeführt, deren Resultate die Genauigkeit der Methode beweisen.

Um eine Oxydation des Niederschlages sammt dem Filter zu vermeiden, wurde das ausgewaschene Schwefelantimon mit wenig Wasser in ein Schälchen gespült und die am Filter noch haftenden Partikeln in warmem Schwefelammonium gelöst, was beim feuchten Niederschlag mit Leichtigkeit geschieht, während bekanntlich das trockene Schwefelantimon sich nur schwierig in Schwefelammonium löst. Die Lösung wurde in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne verdampft, die Hauptmenge des Niederschlages dann ebenfalls in den Tiegel gespült und wiederum eingedampft. Hierauf wurde der Niederschlag mit concentrirter Salpetersäure befeuchtet und mit rauchender Salpetersäure oxydirt, wobei man statt des Deckels ein Uhrglas auflegt, das später abgespült wird. Die Lösung wird alsdann zur Trockne verdampft, die gebildete Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht und der Rückstand bei unbedecktem Tiegel bis zur Gewichtsconstanz stark geglüht.

Der Berechnung wurde das Atomgewicht des Antimons = 119,60 zu Grunde gelegt.

	Angewandt Antimon	Gefunden Sb_2O_4	Daraus berechnetes Antimon	Differenz
1)	0,2430 *g*	0,3076 *g*	0,2427 *g*	— 0,0003 *g*
2)	0,1215 «	0,1549 «	0,1222 «	+ 0,0007 «
3)	0,0729 «	0,0931 «	0,0734 «	+ 0,0005 «

Die Methode kommt demnach den übrigen Bestimmungsmethoden des Antimons an Genauigkeit mindestens gleich, übertrifft sie jedoch an Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung.

Bei Gegenwart geringer Mengen von Antimon, wo die Ungenauigkeiten, mit denen das Wägen eines Niederschlages sammt dem Filter behaftet ist, von erheblichem Einflusse auf das Resultat sind, dürfte die Bestimmung des Antimons als antimonsaures Antimonoxyd nach der alten Bunsen'schen Methode allen anderen vorzuziehen sein.

Freiberg i/S., Chemisches Laboratorium der K. Bergakademie, 30. Januar 1895.

Zur Untersuchung der Butter.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Professor Dr. **Carl Th. Mörner** in Upsala.

Nach der von König und Hart in dieser Zeitschrift **30**, 292 (1891) angegebenen Methode zur Untersuchung von Butter und Fett habe ich in Upsala im Laufe der Monate März und April dieses Jahres eine Anzahl frischer Butterproben aus verschiedenen Provinzen des südlichen und mittleren Schweden (56⁰—61⁰ nördl. Br.) stammend geprüft und dabei die »Barytzahl« zwischen 180 bis 228 liegend gefunden, wie aus nachfolgender Zusammenstellung näher ersichtlich ist:

5	Proben	gaben	180 — 189
4	«	«	190 — 199
7	«	«	200 — 209
2	«	«	210 — 219
2	«	«	220 — 230.

Der hieraus hervorgehende Mittelwerth: 200,7 stellt sich also ein wenig niedriger als der von König und Hart bei ihren Untersuchungen ursprünglich gefundene (221). Hinsichtlich der Einzelheiten darf ich wohl auf meine ausführliche Veröffentlichung [1]) verweisen.

Upsala, 7. November 1894.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **W. Schranz**.

Eine Anleitung zur mikrochemischen Analyse hat H. Behrens [2]) publicirt, die wir den Lesern dieser Zeitschrift bestens empfehlen.

Der erste Theil des bereits vor einiger Zeit in einer französischen und englischen Ausgabe erschienenen Werkchens stimmt im Wesentlichen

---

[1]) Upsala Lakareförenings Forhandlingar **29**, 468 und Nordisk Mejeritidning **9**, 425.

[2]) Hamburg und Leipzig, Verlag von Leopold Voss, 1895.

mit der Abhandlung überein, welche der Verfasser vor vier Jahren in dieser Zeitschrift unter dem Titel: »Beiträge zur mikrochemischen Analyse« veröffentlicht hat[1]), ist aber an vielen Punkten erweitert und in Folge neuerer Erfahrungen verbessert.

Dieser Beschreibung der für die einzelnen Elemente charakteristischen mikrochemischen Reactionen ist nun im zweiten Theile eine Anleitung zur praktischen Anwendung der letzteren auf die Untersuchung gemengter Verbindungen angefügt.

Durch den darin gegebenen allgemeinen systematischen Gang, sowie die Anleitung zur Untersuchung gewisser Specialgruppen von Körpern hat der Verfasser auch dem in derartigen Untersuchungen weniger Bewanderten die Mittel an die Hand gegeben, diese in vielen Fällen ausserordentlich werthvolle Methode der Untersuchung auch praktisch zur Anwendung zu bringen.

Mit Recht betont der Verfasser, dass selbstverständlich nur durch eine gewisse persönliche Uebung und Erfahrung die nöthige Fähigkeit zur erfolgreichen Benutzung dieses Verfahrens erworben werden kann.

Der Verfasser stellt die chemische Seite der Untersuchung in den Vordergrund und legt auf die Messung der Krystallwinkel und Bestimmung der optischen Eigenschaften mikroskopischer Krystalle geringeren Werth.

Dieser Umstand hat zur Folge, dass sich auch solche mit Erfolg dieser Methoden bedienen können, die in krystallographischen Messungen nicht geübt sind.

Ueberhaupt ist hervorzuheben, dass zur Beschäftigung mit mikrochemischen Untersuchungen in der von dem Verfasser angegebenen Weise keine grossen Vorkenntnisse erforderlich sind, so dass das Buch geeignet erscheint, diesen Methoden eine wesentlich weitere Verbreitung zu verschaffen.

Die Verwendung des elektrischen Stromes als Wärmequelle bei chemischen Operationen ist bereits von verschiedenen Seiten früherhin in Vorschlag gebracht worden.[2]) Neuerdings sind namentlich zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen (zu metallurgischen Zwecken) elektrische Oefen construirt worden.

---

1) Diese Zeitschrift **30**, 125.

2) Vergl. z. B. diese Zeitschrift **20**, 393; **28**, 624; **30**, 492; **31**, 427; **32**, 446.

Der Ofen von Saladin[1]) unterscheidet sich von anderen dadurch, dass nicht die Wärme des elektrischen Lichtbogens, sondern die Erhitzung eines festen Leiters (hier eine Platinspirale) benutzt wird. Die Platinspirale ist in einen Behälter von feuerfestem Material eingesetzt und wird durch einen Gleich- oder Wechselstrom zum Glühen gebracht. Der Ofen ist so eingerichtet, dass man auch unter Druck und in Atmosphären beliebiger Höhe arbeiten kann. Es befindet sich hierfür eine Seitenöffnung im Gehäuse, welche mit der Gaszuführung und einem Manometer verbunden werden kann. Der Druck kann auf 1000 At. gesteigert werden, die Temperatur auf 1500—1800° C. Letztere wird durch ein Platin-Rhodiumelement gemessen. Durch Regulirung des Stromes und Constanthaltung des Druckes lässt sich eine sehr allmähliche Abkühlung des geschmolzenen Metalles herbeiführen.

Einen anderen elektrischen Ofen beschreiben Ducretet und Lejeune[2]). Zwei verstellbare Kohlenstifte von entsprechender Stärke sind durch die Wandungen des Apparates derart eingeführt, dass sie einen rechten Winkel bilden und die Spitzen sich im Innern des Apparates fast berühren. In unmittelbarer Nähe unter den durch den elektrischen Strom in's Glühen gebrachten Kohlenstiften steht ein cylindrischer Tiegel, so dass die Schmelzung von oben her stattfindet. Durch Influenz eines dicht neben der äusseren Wandung des Apparates aufgestellten Magneten erhält man anstatt des Bogenlichtes eine wirkliche Gebläseflamme, welcher man durch Aenderung der Lage des Magneten die gewünschte Richtung geben kann. Die Vorderseite des Apparates ist durch eine Scheibe aus Marienglas verschlossen, so dass der Verlauf des Processes leicht beobachtet werden kann.

Henri Moissan[3]) hat sowohl allein als auch in Gemeinschaft mit Jules Violle[4]) Constructionen von elektrischen Schmelzvorrichtungen angegeben. Indem wir hinsichtlich der Einzelheiten auf die Originalarbeiten verweisen, führen wir nur an, dass der eigentliche Schmelzraum in einen Block von Kreide verlegt ist, in welchem von der Seite her die horizontalen Elektroden eingeschoben sind.

---

[1]) Bull de la soc. chim. de Paris [3. Serie] **9**, 133.
[2]) Daselbst **9**, 308.
[3]) Comptes rendus **117**, 679.
[4]) Daselbst **116**, 549.

In dem Kreidestück befindet sich entweder durch eine Luftschicht oder durch eine Magnesiaschicht getrennt ein Graphittiegel, der den zu schmelzenden Körper aufnimmt. Bei einem der Oefen ist eine Vorrichtung angebracht, um einen durch den elektrischen Lichtbogen erhitzten Körper aus dem Ofen in ein Calorimeter fallen zu lassen und so eine Bestimmung der Temperatur im Innern des Schmelzraumes zu ermöglichen.

Lagrange und Hoho[1]) haben zunächst noch ohne directe Angaben über die praktische Verwendung auf ein neues Princip localer starker Erhitzung mit Hülfe des elektrischen Stromes aufmerksam gemacht, welches darauf beruht, dass ein in einen Elektrolyten als negativer Pol eingetauchter Metalldraht, dem als positiver Pol eine Fläche von relativ grosser Ausdehnung gegenüber steht, von einem leuchtenden Mantel umgeben ist, wenn ein genügend starker Strom durch den Stromkreis geht. An der Stelle, wo sich dieser Lichthof befindet, tritt eine sehr starke Erhitzung ein.

Ueber Stromquellen, Widerstände und sonstige allgemeine Verhältnisse bei Elektrolysen liegen eine Reihe von Abhandlungen vor, über die wir nachstehend im Zusammenhang berichten.

Eine neue Dynamomaschine für metallurgische Versuchslaboratorien und Hörsäle beschreibt W. Borchers.[2]) Die Maschine ist ein sogenannter Nebenschluss-Dynamo, dessen Anker mit zwei getrennten Wicklungen versehen, von welchen jede nach einem besonderen Collector geführt ist. Die Bürsten stehen durch ein Leitungskabel mit einem Serienumschalter in Verbindung, wodurch die Benutzung einer einzelnen Wicklung und deren Parallel- oder Hintereinanderschaltung gestattet wird. Es lässt sich dadurch einmal die Stromstärke und zweitens die Stromspannung verstärken.

Wie der Anker, so sind auch die Magnete mit Sonderwicklungen versehen, so dass mit Hülfe eines Serienumschalters die gleichen Schaltungen wie oben vorgenommen werden können. Die Intensität des magnetischen Feldes wird je nach der Schaltung geändert und es können daher verschiedene Ströme erhalten werden.

Für analytische Laboratorien empfiehlt Borchers, den Strom von einem Accumulator aus zu entnehmen, welcher mit Leichtigkeit durch die beschriebene Vorrichtung geladen werden kann.

---

[1]) Comptes rendus **116**, 575.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 434.

Ueber die zweckmässigste Elektricitätsquelle für chemische Laboratorien macht Karl Elbs[1]) Mittheilungen, in denen er die Vortheile der Accumulatoren gegenüber anderen Stromquellen hervorhebt und darauf aufmerksam macht, dass sich Accumulatoren auch sehr leicht mit Hülfe der Gülcher'schen Thermosäule laden lassen. Durch die letztere Art der Ladung hat man demnach ein Mittel, Accumulatoren auch dort zu verwenden, wo Dynamomaschinen nicht zur Verfügung stehen.

Eine solche Einrichtung befindet sich in dem chemischen Laboratorium zu Freiburg i. B. seit etwa einem Jahr. Vorhanden sind 8 kleine Accumulatoren von je 8 Ampère-Stunden Capacität und eine 66 elementige Gülcher'sche Thermosäule. Von den ersteren befinden sich je 4 in einem tragbaren Holzkasten, an dem je ein Umschalter zur Nach- oder Nebeneinanderschaltung angebracht ist. Ferner sind in das System eingeschaltet ein kleiner Widerstandskasten, ein Galvanometer (Gaugain'sche Tangentenboussole) und ein Commutator, um die Stromrichtung im Galvanometer umzukehren ohne Aenderung der Stromrichtung in der übrigen Leitung hervorzurufen.

Die Thermosäule bedarf keines Gasdruckregulators. Die mittlere elektromotorische Kraft ist 4,1 V bei einem inneren Widerstand von 0,68 Ω. Der Strom ändert sich selbst stundenlang kaum und die verbrauchte Gasmenge beträgt 170 — 180 Liter in der Stunde im Werthe von 3 Pfennigen. Zur Erzeugung eines gleich starken Stromes würden zwei grosse nacheinander geschaltete Bunsen-Elemente (je 1,8 V bei 0,3 Ω) oder 60 Meidinger-Elemente, (je 1 V bei 2,5 Ω) zu 5—15-fachen Elementen verbunden, erforderlich sein.

Die Accumulatorenzelle enthält eine positive und zwei negative Platten, die in einen Porzellandeckel eingegossen sind. Das viereckige Glas ist mit 800 cc reiner verdünnter Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,15 gefüllt. Die mittlere elektromotorische Kraft einer Zelle beträgt 2,05 V, der innere Widerstand im Mittel 0,05 Ω, die Capacität 8 Ampère-Stunden, die höchst zulässige Entladungsstromstärke ist 3 A.

Die Accumulatoren müssen, um ihre Ladung möglichst lange zu halten, sehr rein gehalten werden. Eine am 3. August geladene Batterie konnte am 25. October ohne Weiteres benutzt werden. Ausser der Ladung bedurften die Accumulatoren während eines Jahres nur eines

---

[1]) Chemiker-Zeitung **17**, 66 und 97.

einmaligen Zusatzes von 50 *cc* reinem Wasser, um die Flüssigkeit auf ihr altes Niveau zu bringen. Eine nennenswerthe Abnutzung der Thermosäule und der Accumulatoren konnte während der angegebenen Zeit nicht beobachtet werden.

Für elektrochemische Versuche macht Felix Oettel[1]) bezüglich der Angaben über Stromstärke, Spannung etc. Vorschläge.

Der Verfasser hebt unter Anderem hervor, dass es durchaus nicht genügt anzugeben, dass sich ein Metall bei einem Strom von so und so viel Ampère abscheide, sondern dass, um nach einer solchen Angabe arbeiten zu können, es nöthig sei, die Elektrodenoberfläche oder direct die Stromdichte anzugeben, das heisst die Stromstärke pro Flächeneinheit. Der Verfasser schlägt vor, das Quadratdecimeter als Einheit zu wählen und bei einem Metall dann zu sagen: »das Metall ..... lässt sich in der und der Lösung elektrolytisch von einem anderen trennen und in dichter Form abscheiden bei einer Stromdichte von so und so viel Ampère pro 1 *qdm* Kathodenoberfläche.«

Bei Anwendnng von Platinschalen hat man nur die innere Fläche zu berücksichtigen, nicht aber, wenn man einen Cylinder als Kathode benutzt. Hat man in diesem einen Draht als Anode verwendet, so bemerkt man sehr bald, dass die innere Fläche des Cylinders sich schneller mit dem betreffenden Metall beschlägt als die äussere. Die Stromdichte ist eine bedeutend grössere und die Unterschiede machen sich noch weit mehr bemerkbar, wenn man enge Gläser benutzt, verschwinden aber mehr und mehr bei Verwendung weiterer Glasgefässe und bei Anbringung von Schlitzen in dem Cylinder. Die Stromdichte kann man bei Anwendung von Cylindern demnach nicht genau angeben, es genügt, dieselbe auf beide Flächen zu beziehen. Ist die Stromdichte angegeben, so lässt sich die Stromstärke daraus berechnen. Zum Beispiel: Aus verdünnter, rein schwefelsaurer Lösung wird Kupfer quantitativ in fester, wägbarer Form abgeschieden bei einer Stromdichte von etwa 0,05 Ampère pro 1 *qdm*; es stehe als Elektrode ein Platincylinder von 6 *cm* Höhe und 4 *cm* Durchmesser zur Verfügung. Die Kathodenoberfläche ist gleich der doppelten Mantelfläche des Cylinders = 151 *qcm*. Hieraus berechnet sich die gesuchte Stromstärke

$$100 : 151 = 0{,}05 : x \quad x = 0{,}076 \text{ Ampère.}$$

Zur Messung der Stromstärke empfiehlt Oettel das betreffende Messinstrument gleichzeitig mit dem Versuch in den Stromkreis einzu-

[1]) Chemiker-Zeitung **17**, 173; vom Verfasser eingesandt.

schalten. Am bequemsten ist eine Bussole, weil dieselbe jederzeit die Stromstärke angibt. Knallgasvoltameter verlangen 1,7 bis 3 V und sind deshalb nur bei überschüssiger Spannung anzuwenden, dagegen sollen Kupfervoltameter gute Dienste leisten. Man stellt diese in der Weise her, dass man in ein Becherglas mit einer Lösung von 15 Theilen Kupfervitriol, 5 Theile Schwefelsäure, 100 Theile Wasser zwei Kupferbleche einhängt. Man schliesst den Stromkreis auf 5—10 Minuten und rührt während dieser Zeit die Vitriollösung mit einem Glasstab gut durch und bestimmt die Gewichtszunahme der Kathode. Die so erzielten Resultate sind nicht ganz genau, für den genannten Zweck aber genügend. Der Strom von 1 Ampère scheidet pro Minute 0,0197 *g* Kupfer ab, oder 0,0671 *g* Silber, oder 10,44 *cc* Knallgas bei 0° und 760 *mm* Druck.

Ueber die Verwendung elektrischer Lampen bei der Elektrolyse haben Joseph S. Stillwell und Peter T. Austen[1]) Mittheilungen gemacht. Die Verfasser benutzen Glühlampen als Widerstände, indem sie dieselben in den von den Elektricitätswerken gelieferten Strom einschalten und hierdurch Ströme von geringerer Stärke erhalten, welche sich alsdann direct für elektrolytische Arbeiten benutzen lassen. Die Anwendung der Glühlampen als Widerstände ist durchaus nicht ganz neu und es gibt bereits Laboratorien, welche ähnliche Einrichtungen besitzen.

Im Anschluss an vorstehende Veröffentlichungen erwähnen wir hier nur die von F. Rüdorff[2]) einerseits und von A. Classen[3]) andererseits unter dem Titel »Quantitative Analyse durch Elektrolyse« veröffentlichten Aufsätze, da darin beide Autoren ihre Ansichten über Stromquellen, sowie über die Art der Angabe der näheren Umstände bei der Beschreibung elektrolytischer Methoden mittheilen. Auf die Einzelheit der Aufsätze können wir nicht eingehen, weil die auf die Ausführung der einzelnen Bestimmungen bezüglichen Angaben Rüdorff's sich nicht in Kurzem wiedergeben lassen und der übrige Inhalt rein polemischer Natur ist.

---

[1]) Journal of analytical and applied chemistry **6**, 129.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 3, 197 und 695, sowie 1893, S. 450 und Zeitschrift f. anorgan. Chemie **3**, 370; vom Verfasser eingesandt.

[3]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **3**, 211 und 404; **5**, 231; vom Verfasser eingesandt.

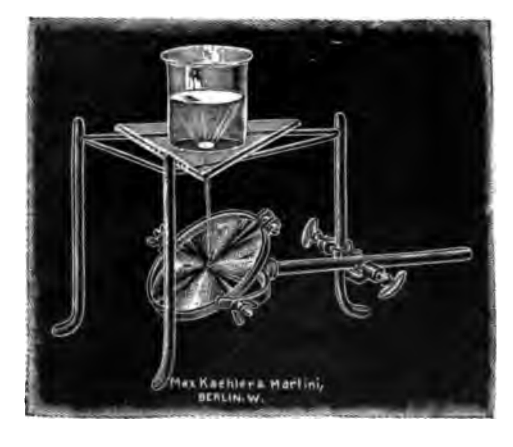
Die Anwendung der Tonschwingungen zur Analyse von Gasgemengen hat E. Hardy[1]) versucht und dazu einen Apparat construirt, welchen er »Formènephone« nennt. Verbindet man zwei gleiche Orgelpfeifen mit Gebläsen, so geben dieselben, wenn man letztere in Thätigkeit bringt, auch gleiche Töne, führt man nun zu der einen Pfeife ein fremdes Gas, das ein anderes specifisches Gewicht hat als Luft, so werden, da die Tonhöhen und somit die Anzahl der Schwingungen nicht mehr gleich sind, beim gleichzeitigen Anblasen beider Pfeifen Stösse hörbar, welche um so schneller auf einander folgen je mehr fremdes Gas zugeführt wird.

Der von dem Verfasser construirte Apparat kann z. B. sehr gut zur Auffindung von Grubengas in Bergwerken benutzt werden.

Auf einen anderen zu dem gleichen Zwecke construirten Apparat von L. Somzée[2]), können wir nur hinweisen. Der Verfasser benutzt das Princip der sogenannten singenden Flammen.

Einen Beleuchtungsapparat, der dazu dienen soll bei trübem Wetter den Farbenumschlag beim Titriren besser zu erkennen, oder feine Niederschläge in Flüssigkeiten zu entdecken etc., hat A. Lupp[3]) construirt.

Fig. 20.



Die in Fig. 20 abgebildete Vorrichtung beruht auf dem bekannten zur Beleuchtung der Objecte beim Mikroskopiren allgemein angewandten Princip, durch einen Hohlspiegel die Lichtstrahlen auf einen kleinen Raum zu vereinigen und dadurch zu stärkerer Wirkung zu bringen. Die Figur bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Einen Reinigungsapparat für Sauerstoff und Luft bei der Elementaranalyse hat Hugo Schiff[4]) beschrieben und dabei hervorge-

---

1) Comptes rendus **117**, 573.
2) Daselbst **117**, 683.
3) Circular der Firma M. Kähler & Martini, Berlin.
4) Chemiker-Zeitung **18**, 1904; vom Verfasser eingesandt.

›en, dass es durchaus überflüssig erscheine, diesen Reinigungsvorrich-
gen so grosse Ausdehnung zu geben wie es meist der Fall ist, da
n ja doch sehr viel kleinere Absorptionsvorrichtungen anzuwenden
›gt um die Verbrennungsproducte aufzunehmen, während dieselben
:h wesentlich grössere Mengen von Kohlensäure und Wasser zu ab-
biren haben, als in dem Sauerstoff- oder Luftstrom vor Eintritt in
ı Apparat enthalten sind.

Der Verfasser hebt hervor, dass namentlich jetzt, wo durch Ein-
ırung der mit comprimirtem Sauerstoff gefüllten Bomben die Elemen-
analyse einer wesentlichen Vereinfachung entgegengeht, ihm die Em-
hlung dieses seit lange von ihm erprobten compendiösen Reinigungs-
›arates angezeigt scheine.

Die Beschreibung des in zwei Modificationen in Fig. 21 und 22
184) abgebildeten Apparates geben wir mit den Worten des Verfassers.

Bei der Stellung in Fig. 21 ($^1/_5$ Grösse) tritt der Sauerstoff durch den
hnkanal in die in der Flasche befindliche Kalilauge (50proc.), steigt
:ch die schiefe Bohrung des Hahns in die innere Kaliröhre (18 *mm*)
l sinkt durch den mit Chlorcalcium gefüllten Mantelraum (9 *mm*) bis
Ausflussöffnung nieder. Wird bei Einlassen von Luft der Hahn um
)^0 gedreht, dann ist die schiefe Bohrung beiderseits geschlossen und
Kanal, unter Ausschluss der Flasche, nur mit den Röhren in Ver-
dung und hat nur in diesen ein geringes Sauerstoffvolum zu verdrängen.
Fig. 22 ($^1/_5$ Grösse) ist die Hahnbohrung gerade und zur Umschal-
g hat man nur um 90^0 zu drehen. Bei schiefer Stellung des Hahnes
d beide Theile sowohl unter sich, als auch nach aussen hin abge-
lossen. Die Ausflussöffnung befindet sich 30—35 *cm* über der Tisch-
tte, also etwa in der Höhe des Verbrennungsrohres, womit sie durch
kurzes Gummirohr verbunden wird, welches ein Glasrohr mit fast
ischem Contact ausfüttert.

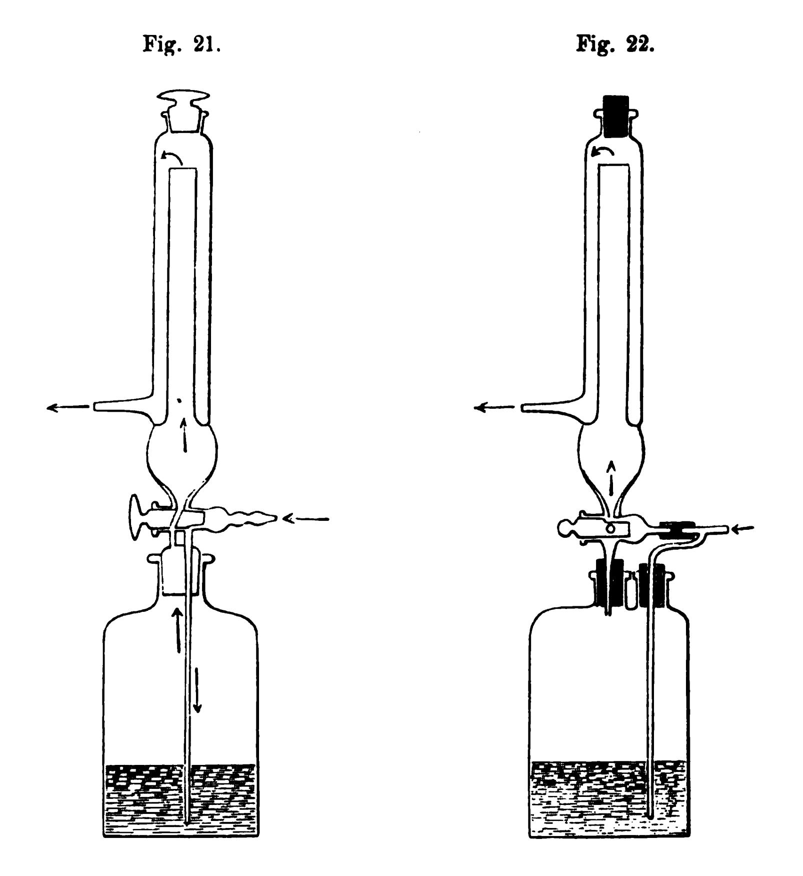
Hinsichtlich der Handhabung bemerkt Schiff, dass die in Fig. 21
;ebildete Form des Apparates wegen der Glasschliffe einige Vorsicht
eischt.

Verspritzung von Kalilauge nach oben ist absolut zu vermeiden;
:h wird man gut thun, das Röhrensystem herauszunehmen, wenn der
parat, etwa während der Ferien, längere Zeit nicht benutzt wird. Es
dem Verfasser allerdings im Verlauf einiger Jahre nicht vorgekommen,
s die concentrirte Kalilauge sich längs der Wände hinaufgezogen
te, wie es bei verdünnter Lauge leichter der Fall ist. In der in

Fig. 22 dargestellten Form sind die einzelnen Theile durch Korkstopfen verbunden; besondere Vorsicht ist hier nicht nöthig und bei Bruch können einzelne Theile leichter wieder ersetzt werden.

Bezüglich der Leistungsfähigkeit führt Schiff an, dass der mit Chlorcalcium zu füllende ringförmige Raum von 20 *cm* Länge und 9 *mm*

Fig. 21. Fig. 22.



Durchmesser, bei seinem Rauminhalt von 164 *cc*, einer Röhre von 15 *mm* Durchmesser und 93 *cm* Länge entspricht, also einer in gewöhnlicher Weise gefüllten Chlorcalciumröhre von 1 *m* Länge. Es ist dabei zu beachten, dass die dünne Gasschicht in dem weiteren Mantelraum relativ viel langsamer und gleichförmiger niedersinkt, als sie etwa die längere Chlorcalciumröhre durchlaufen würde.

Der Apparat Fig. 21 wird von Greiner & Friedrichs, Stützerbach, geliefert; Apparat Fig. 22 ist durch Zambelli & Co., Turin, ausgeführt.

Ein neues Urometer hat Th. Lohnstein[1]) beschrieben. Dasselbe ist nur eine specielle Form des vor Kurzem besprochenen Gewichtsaräometers von demselben Verfasser[2]).

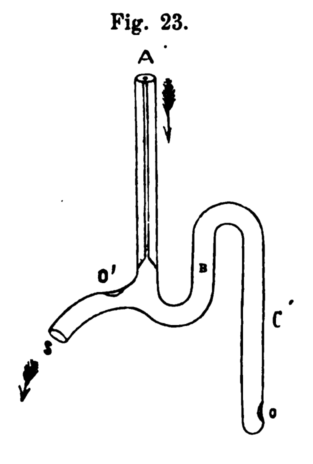
Es unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass der Schwimmkörper wie bei der üblichen Form der Aräometer durch Beschwerung in seinem unteren Theile zum Aufrechtschwimmen gebracht wird und in Folge dieser Beschwerung unbelastet nur wenig aus der Flüssigkeit herausragt. In dem scharfkantig abgeschnittenen Hals ist mit einem Hartgummistopfen ein Stab eingesetzt, der ein Tischchen zur Aufnahme der Gewichte trägt.

Die richtige Einstellung ist erreicht, wenn die scharfe Kante des Schwimmkörperhalses mit dem Flüssigkeitsniveau zusammenfällt.

Einige kleinere Laboratoriumsapparate, die meist auf bekannten Principien beruhen, hat André Bidet[3]) angegeben.

Ein Dampfüberhitzer besteht aus einer Metallschlange, welche mit einem unten offenen Kupfercylindermantel, der oben einen mit centraler Oeffnung versehenen conischen Deckel hat, umgeben ist, und in deren Innerem eine Rolle aus Drahtnetz sich befindet. Durch einen unten in den Cylinder gestellten Bunsen-Brenner wird der durch die Schlange strömende Dampf erhitzt.

Fig. 23.



Eine Vorrichtung zur Erhaltung constanten Niveaus bei Wasserbädern ist der von Easterfield[4]) respective X.[5]) und Sohn[5]) beschriebenen ganz ähnlich und besteht, wie Fig. 23 erkennen lässt, in einem bei O unten offenen Heber C′, dessen kürzerer Schenkel B aufwärts gebogen ist und mit dem Wasserzuflussrohr A, so-

---

1) Allgemeine medicinische Central-Zeitung 1894, Nr. 31; vom Verfasser eingesandt.

2) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 65.

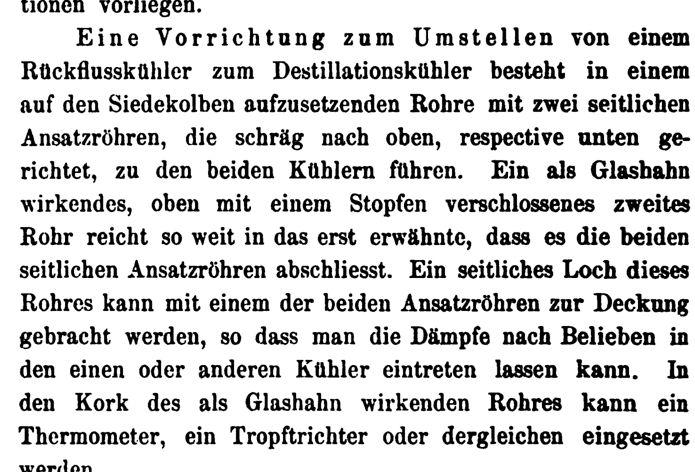
3) Comptes rendus **118**, 478.

4) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 320.

5) Daselbst **29**, 591.

wie einem schräg abwärts gerichteten Abflussrohr S verbunden ist. Durch letzteres fliesst das zuströmende Wasser so lange ab bis das Niveau des Wassers in dem Wasserbade soweit gesunken ist, dass der Heber in Thätigkeit treten kann. Damit S nicht als Heber wirkt, ist bei O' eine kleine Oeffnung angebracht.

Eine auf Gasentwicklungsapparate aufzusetzende Eingussröhre für Säure, die gewissermaassen einen continuirlichen Gasentwickler im Kleinen darstellt, ist in Fig. 24 abgebildet. Die Zeichnung ist ohne Weiteres verständlich und lässt auch direct erkennen, in wie fern Analogien mit älteren Constructionen vorliegen.


Fig. 24.

Eine Vorrichtung zum Umstellen von einem Rückflusskühler zum Destillationskühler besteht in einem auf den Siedekolben aufzusetzenden Rohre mit zwei seitlichen Ansatzröhren, die schräg nach oben, respective unten gerichtet, zu den beiden Kühlern führen. Ein als Glashahn wirkendes, oben mit einem Stopfen verschlossenes zweites Rohr reicht so weit in das erst erwähnte, dass es die beiden seitlichen Ansatzröhren abschliesst. Ein seitliches Loch dieses Rohres kann mit einem der beiden Ansatzröhren zur Deckung gebracht werden, so dass man die Dämpfe nach Belieben in den einen oder anderen Kühler eintreten lassen kann. In den Kork des als Glashahn wirkenden Rohres kann ein Thermometer, ein Tropftrichter oder dergleichen eingesetzt werden.

Auf einen Kühler mit innerer Wassercirculation können wir hier nur hinweisen, da er im Princip mit dem Soxhlet'-schen Kugelkühler,[1]) respective dem Kühler von E. Pollak [2]), dem er auch in der Form gleicht, völlig übereinstimmt.

J. Walter [3]) hat für solche Fälle, in denen man nicht unbedingt auf die Verwendung von Glas angewiesen ist, eine Metallkühlspirale vorgeschlagen, welche sowohl mit den von dem gleichen Verfasser früher [4]) vorgeschlagenen Innenkühlern als auch zum Beispiel mit dem von

1) Vergl. diese Zeitschrift **26**, 622. Siehe auch die Abbildung diese Zeitschrift **31**, 682.

2) Vergl. diese Zeitschrift **27**, 386.

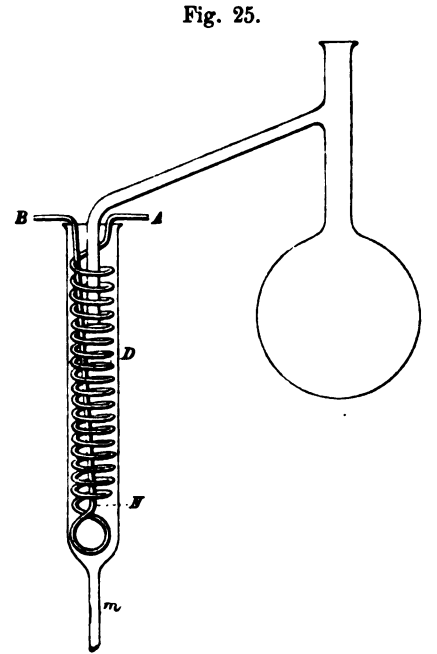
3) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **49**, 44; vom Verfasser eingesandt.

4) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 241 und **26**, 345.

Heidenhain[1]) angegebenen Innenkühler im Princip nahe verwandt ist. Ausser der in Fig. 25 dargestellten Spiralform hat der Verfasser noch die Sternform in Betracht gezogen, findet dieselbe aber namentlich wegen der vielen nöthigen Löthstellen eher unvortheilhafter. Zur Herstellung der Kühlspirale verfährt man folgendermaassen:

Ein dünnes Metallröhrchen wird zu einer Spirale gewunden, deren äusserer Durchmesser dem Kolbenhals oder der Glasröhre D angepasst ist, in der sie Verwendung finden soll. Für einen kleinen Kühler sind etwa 120 *cm* Metallrohr nothwendig, das einen inneren Durchmesser von 2, einen äusseren von 3 *mm* besitzt. Zur Herstellung der Spirale macht man sich zuerst die untere Schlinge N. Dieselbe knickt hierbei gern ein, Ausfüllen mit Harz, Schellack erleichtert die Arbeit. Nach Anfertigung der Schlinge legt man den Theil NB an die innere Wand eines Glasrohres und wickelt dann um dessen äussere Wand die Spirale, die Enden A und B werden in der angegebenen Form gebogen. Die Windungen kann man natürlich auch enger legen, wodurch die Leistungsfähigkeit gehoben wird, ausserdem lassen sich auch zwei Spiralen herstellen, d. h. das Rohr NB wird dann auch zu einer solchen gewunden.

Fig. 25.



Der Kühler kann als Rückflusskühler für einen Kolben benutzt werden, der Hals desselben darf jedoch nicht zu weit sein, da die Kühlung sonst nur eine schlechte ist; in diesem Falle hängt man die Spirale in ein Glasrohr und befestigt dieses durch einen Stopfen auf dem zu weiten Kolbenhals. Der Kühler kann ferner bei den meisten Extractionsapparaten benutzt werden, nur müssen dann die den zu extra-

[1]) Vergl diese Zeitschrift 32, 358

hirenden Körper enthaltenden Röhren entsprechende Höhe und Weite haben, um auch die Spirale aufnehmen zu können. Auch zur fractionirten Destillation kann man den Apparat in der Anordnung, die Fig. 25 zeigt, sehr gut verwenden und wird dabei eine Dephlegmation nöthig, so braucht man den Hals der Fractionirkölbchen nur entsprechend lang zu wählen, um die Spirale einhängen zu können. Kupferspiralen sind nicht für alle Zwecke gleich gut verwendbar, dagegen wird die Anwendbarkeit eine fast allgemeine, wenn man verzinnte oder vernickelte Kupferröhrchen benutzt. Da man mit der Vorrichtung vielfach in offenen Gefässen arbeitet, so ist damit die Annehmlichkeit verbunden, dass man auch zeitweise Zusätze zu der siedenden Flüssigkeit machen kann.

Als Triebkraft für Laboratoriumszwecke zum Treiben von Schüttelvorrichtungen, Rührwerken, Centrifugen etc. speciell für solche Zwecke, die eine etwas grössere Kraft erfordern, als die Laboratoriumsturbinen liefern, empfiehlt Ewald Sauer[1]) den Heinrici'schen Heissluftmotor, der in Fig. 26 (Seite 189) in Verbindung mit einer Reihe von damit getriebenen Apparaten abgebildet ist.

Der Motor selbst ist nach dem bekannten Princip der Heissluftmaschinen gebaut, das Arbeiten mit demselben ist mithin absolut gefahrlos. Geheizt wird derselbe mit Gas, Petroleum etc. Je intensiver die Heizquelle, desto energischer sind die Kraftäusserungen der Maschine, und, wenn der Feuertopf in seinem unteren Theile rothwarm ist, leistet der Motor das Meiste.

Etwa 2 Minuten, nachdem der Brenner den Feuertopf erhitzt hat, beginnt der Motor seine Thätigkeit; zwischen Feuertopf und Gasbrenner muss ein Zwischenraum von etwa 10 *mm* sein. Eine an dem Schwungrade angebrachte Bremse dient dazu, den Gang der Maschine zu reguliren, resp. dieselbe ganz still zu setzen. In dem Tische ist ein Kühlkasten enthalten, dessen Wasser durch die Theile a circulirt. Bei allmählicher Erwärmung der Letzteren würde die Wirkung der Maschine schwächer werden. Wo Wasserleitung vorhanden, werden die am Motor angebrachten Stutzen mit derselben direct verbunden.

Der auf dem Tische angebrachte Schlitten des Schüttelwerks nach Maull[2]) trägt eine 6 Literflasche, deren Inhalt kräftig hin und her bewegt wird. Will man eine Anzahl kleinerer Flaschen schütteln, so

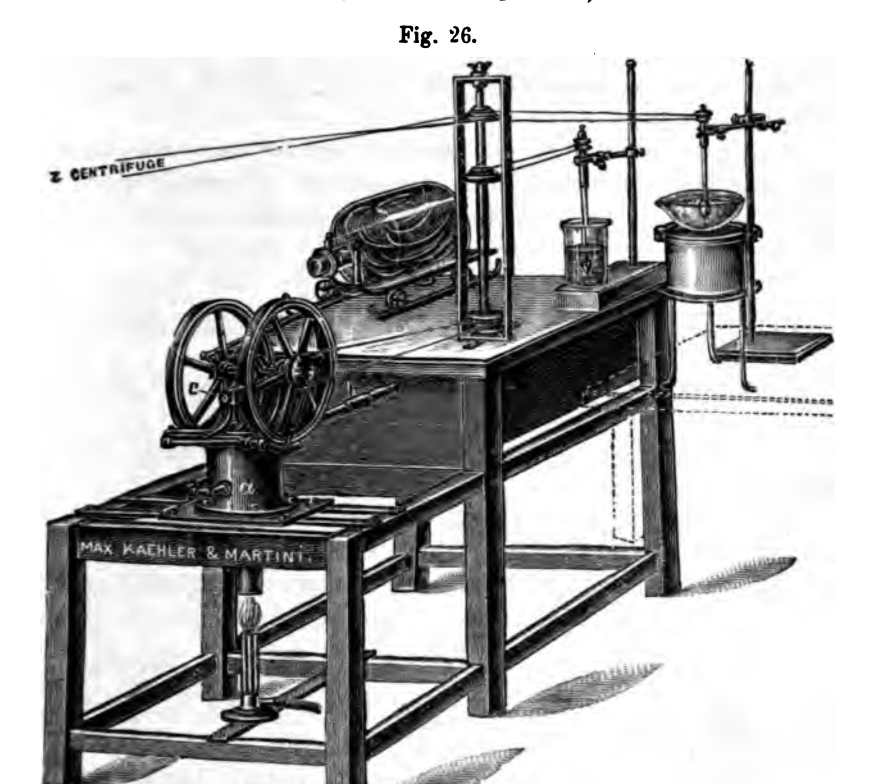
---

1) Circular der Firma Max Kähler & Martini in Berlin.
2) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 453.

benutzt man einen Aufsatz von Holz, der abgefächert ist und in dem Flaschen beliebigen Inhaltes befestigt werden können.

In der Figur ist auch die Anwendung des Motors zum Treiben eines Witt'schen Centrifugalrührers dargestellt [1]).

Fig. 26.



Einen Centrifugalrührer hat O. N. Witt [2]) construirt. Derselbe besteht aus einer Glasbirne von 20—25 *mm* Durchmesser, welche am oberen Ende an einen Glasstab angeschmolzen ist und am unteren Ende offen ist. Auf dem Kreis mit dem grössten Durchmesser hat die Birne seitlich vier Löcher, die eben so weit sind als die untere Oeffnung. Das obere Ende des Glasstabs ist durch ein von einem Stativ festge-

---

1) Siehe den folgenden Artikel.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 1696.

haltenes Glasröhrchen [1]) hindurchgeführt und trägt oben ein, auf dem Glasröhrchen ruhendes Holzröllchen, über das die Schnur des Triebwerks (Turbine, Heissluftmotor etc.) geht.

Versetzt man hierdurch den Rührer in Drehung und taucht ihn in eine Flüssigkeit, so wird durch die Centrifugalkraft der Inhalt der Glasbirne nach den Seiten ausgespritzt, in der Birne entsteht ein Unterdruck, in Folge dessen von unten Flüssigkeit eindringt und auch gleich wieder ausgeschleudert wird.

Auf diese Weise wird die Flüssigkeit sehr innig vermischt und durcheinander gerührt ohne dass, wie dies bei anderen Rührvorrichtungen häufig ist, die ganze Flüssigkeit in Rotation kommt, an den Wänden emporsteigt und sogar unter Umständen überläuft.

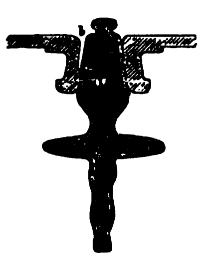
Taucht man den Apparat nur mit dem unteren Ende in die Flüssigkeit, so wird sie über dem Flüssigkeitsspiegel in einen feinen Sprühregen verwandelt.

Setzt man die Birne in die Flüssigkeit ganz ein, ersetzt aber den als Achse dienenden Glasstab durch eine Röhre, so kann man Luft oder ein anderes Gas von oben ansaugen und in die Flüssigkeit seitlich hineinblasen.

Zum Schmieren des Apparates empfiehlt sich ein Gemisch von wasserfreiem Lanolin mit Vaselin.

Einen neuen Hahn für Vacuumexsiccatoren beschreibt O. Ernst [2]) Der in Fig. 27 abgebildete Hahn unterscheidet sich von der bisher meist üblichen Form dadurch, dass er viel weniger aus der in der Seitenwand des Exsiccators befindlichen Tubulatur hervorragt, was leicht ersichtliche Vortheile bietet.

Eig. 27.



Der neue Hahn bildet gleichzeitig das Durchgangsrohr für die Luft und ist aus Glasrohr hergestellt. Das eine Ende am erweiterten angeschliffenen Theile ist geschlossen, das andere offene Ende dient zum Ueberstecken des Schlauches und ist gewellt.

Seitlich befinden sich zwei Ansätze, die beim Drehen des Hahnes als Griffe dienen. In der Mitte der Schliffflache hat der Hahn eine

[1]) Neuerdings werden statt dessen Nickelröhrchen angewandt. (Circular von Max Kähler & Martini.)

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 1698.

seitliche Bohrung a und beim Tubus beginnt hier der schmale Einschnitt b, welcher am inneren Rande endigt.

Es ist also die Verbindung zwischen der äusseren Luft und dem Inneren des Exsiccators hergestellt, wenn die Bohrung und der Einschnitt zusammentreffen. Eine geringe Drehung des Hahnes bewirkt den Abschluss. Der eine seitliche Griffansatz ist mit einem Tropfen Emailleglas versehen, so dass man die richtige Stellung des Hahnes leicht erkennt. Der in das Innere des Exsiccators vorragende Knopf dient zum Ueberstecken eines mit Knopfloch versehenen Lederscheibchens, welches das Herausfallen des Hahnes verhindert. Letztere Vorsichtsmassregel ist bei etwas grösseren Hahnen nicht nöthig.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von **H. Weber**.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen. Im Anschluss an das im Heft VI des vorigen Jahrgangs[1]) enthaltene Referat berichten wir weiter über denselben Gegenstand.

Mit einer Prüfung der gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen hat sich auch Göttig[2]) beschäftigt und seine Untersuchungen auf eine sehr grosse Anzahl von Methoden ausgedehnt.

A. Methoden, bei welchen das kohlenstoffhaltige Eisen direct mit Oxydationsmitteln behandelt wird.

1. Oxydation auf trocknem Wege.[3])

a) Verbrennung nach Rose und Kudernatsch.[4])

Die fein gepulverte Substanz wird mit Kupferoxyd gemischt und im Sauerstoffstrome nach dem Princip der Elementaranalyse verbrannt.

b) Verbrennung nach Bruno Kerl.[5])

Das fein gepulverte Eisen wird mit der 4 bis 5fachen Menge Kupferoxyd gemischt und im Schiffchen verbrannt. In dem hinteren

---

1) Diese Zeitschrift **33**, 725

2) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1893, S. 321.

3) R. Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 2, S. 424.

4) Journ. f. prakt. Chemie **40**, 499.

5) Muspratt, Handbuch der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 2, S. 878.

Theile der Verbrennungsröhre befindet sich Kupferoxyd, in dem vorderen Theile derselben ein zusammengeschmolzenes Gemenge von 1 Theil Kaliumbichromat und 8 Theilen Kaliumchromat, welches zur Absorption der schwefligen Säure dienen soll.

c) Verbrennung nach W. F. Gintl.[1])

Modification des vorigen Verfahrens, bei welchem sich in dem vorderen Theile der Verbrennungsröhre ein Gemenge von Kaliumbichromat und Kupferoxyd befindet.

d) Verbrennung nach Wöhler.

Die fein gepulverte Substanz wird im Schiffchen mit vorgelegtem Kupferoxyd im Sauerstoffstrome nach dem Princip der Elementaranalyse verbrannt.

e) Verbrennung nach Regnault[2]) und Bromeis.[3])

Die fein gepulverte Substanz wird mit einem Gemenge von chromsaurem Bleioxyd und $^1/_{10}$ chlorsaurem Kali verbrannt; vor und hinter dem Gemenge befindet sich eine Schicht von chromsaurem Bleioxyd.

f) Verbrennung nach Bromeis.

Das Eisen wird mit einem Gemenge gleicher Theile Bleiglätte und Kaliumbichromat verbrannt.

g) Verbrennung nach Mulder.[4])

Das fein gepulverte Eisen wird mit Bimssteinpulver gemischt und mit Kupferoxyd und vorgelegtem Bleichromat im Sauerstoffstrome verbrannt.

h) Verbrennung nach Mayer.[5])

Das gepulverte Eisen wird mit einem Gemisch von 1 Theil Kaliumbichromat und 10 Theilen Bleichromat verbrannt.

i) Verbrennung mit einem Gemisch von Bleichromat und $^1/_{10}$ Kupferoxyd im Sauerstoffstrome.

Aus den Untersuchungsergebnissen des Verfassers geht hervor, dass sämmtliche Methoden der Elementaranalyse zur Bestimmung des Gesammt-Kohlenstoffs weder für graues Roheisen, noch für graphitfreie Eisenarten

---

1) Diese Zeitschrift **7**, 302.

2) Ann. chim. phys. (2), **70**, 107. — Ann. Chem. Pharm. **30**, 552.

3) Ann. Chem. Pharm. **43**, 242.

4) Chem. Centralbl. 1861, S. 46.

5) Ann. Chem. Pharm. **95**, 204.

zu empfehlen sind. Es werden sehr unsichere und allgemein zu niedrige Resultate erhalten. Das Ende des Oxydationsprocesses lässt sich schwer erkennen, und es findet meist nur eine unvollständige Verbrennung des Kohlenstoffs statt.

II. Oxydation auf nassem Wege.

a) Verfahren von Rogers[1]) und Brunner.[2])

Das gepulverte Eisen wird in einem siedenden Gemisch von Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure gelöst, die gebildete Kohlensäure nach dem Trocknen in einem Kaliapparate aufgefangen und bestimmt.

Ueber diese Methode hat Göttig keine Erfahrungen mitgetheilt.

b) Methode von Gmelin.[3])

In einem Kolben mit langem Halse werden 1 bis 1,5 *g* Eisenspäne mit 8 bis 10 *cc* gesättigter Chromsäurelösung und hierauf mit circa 200 *cc* Schwefelsäure von 1,65 specifischem Gewicht, welche vollständig mit Chromsäure gesättigt ist, übergossen. Hierzu spritzt man etwa 50 *cc* verdünnte Schwefelsäure von 1,10 specifischem Gewicht, welche man an der Kolbenwandung herabfliessen lässt, so dass sie auf der stärkeren Säure schwimmt. Der Kolbeninhalt wird, nachdem der Kolben mit den Trocken- und Absorptionsapparaten verbunden ist, etwa $^1/_2$ Stunde erhitzt, bis der Schaum grossblasig geworden ist, worauf man langsam 3 *l* Luft durchleitet.

Bei Anwendung der Gmelin'schen Methode hat sich ergeben, dass die vorgeschriebene Erhitzungsdauer für graphitreiches Eisen nicht genügt und auf etwa $1^1/_4$ Stunde auszudehnen ist; trotzdem können die Resultate etwas zu niedrig ausfallen. Bei dem längeren Kochen macht sich das Fehlen einer Kühlvorrichtung störend bemerkbar, indem eine erhebliche Menge der Kolbenflüssigkeit in die Schwefelsäure-Trockenflasche übergeht.

Durchaus richtige Resultate werden erhalten, wenn man hinter der Trockenflasche eine Röhre mit glühendem Kupferoxyd nebst vorgelegtem Chlorcalciumrohr einschaltet. Diese Abänderung hat den Zweck etwa entweichende Kohlenwasserstoffe zu oxydiren und entstandenes Wasser zurückzuhalten.

---

1) Jahresbericht d. Chemie 1857—1858, S, 333.

2) Poggendorff's Ann. **95**, 379.

3) Oesterreich. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884, S. 708.

Bei graphitfreiem Eisen liefert die Methode auch in der von Gmelin angegebenen Form gleichmässig gute Resultate. Bei der Einschaltung eines Kupferoxydrohres nebst Chlorcalciumröhre zeigte die letztere nur eine äusserst geringe Gewichtszunahme.

c) Verfahren von Jüptner.[1])

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben werden 1 bis 3,5 *g* feiner Eisenspäne mit der 4 bis 5 fachen Menge Chromsäure und 200 bis 300 *cc* Schwefelsäure, deren specifisches Gewicht zwischen 1,4 und 1,6 liegt, erhitzt. Das entwickelte Gas tritt durch einen Chlorcalciumtrockenapparat in die zur Absorption bestimmten Natronkalkröhren. Nach etwa halbstündigem Kochen und viertelstündigem Durchleiten von Luft ist die Bestimmung beendet.

d) Modification des vorigen Verfahrens.

Das bei Behandlung der Eisenspäne mit Chromsäurelösung und Schwefelsäure entstehende Gas wird vor dem Eintreten in die Absorptionsgefässe über glühendes Kupferoxyd und durch eine angeschlossene Chlorcalciumröhre geleitet.

Die Jüptner'sche Methode gibt für graphitreiche Eisensorten bei Anwendung der vorgeschriebenen Chromsäuremenge zu niedrige Resultate, besonders wenn eine Schwefelsäure von geringerer Concentration, deren specifisches Gewicht sich dem unteren Grenzwerthe 1,4 nähert, verwendet wird. Bedingt ist dies einestheils dadurch, dass Kohlenwasserstoffe unoxydirt entweichen, und anderentheils durch die Thatsache, dass es bei einer geringen Menge von Chromsäure schwer hält, den Graphit vollständig zu oxydiren. Verwendet man dagegen, wie Gmelin, 10 bis 12 mal so viel Chromsäure, als die Menge der Eisenprobe beträgt, so ist diese Methode bei etwa gleicher Genauigkeit der vorigen vorzuziehen. Es bedarf jedoch auch hier, wenn der Graphit vollständig verbrennen soll, einer Erhitzungsdauer von etwa einer Stunde, wobei immerhin die Resultate zum Theil noch ein wenig zu niedrig ausfallen können.

Die Modification des Jüptner'schen Verfahrens mit Benutzung von glühendem Kupferoxyd liefert ohne erhebliche Vermehrung des Aufwandes an Mühe und Zeit gleichmässig gute Resultate.

Für die Praxis ist jedoch die Methode von Jüptner, ebenso wie diejenige von Gmelin, auch in der ursprünglichen Form nicht zu ver-

[1]) Oesterreich. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1883, S. 592. — Chemiker-Zeitung 7, 1510.

rfen, wenn bei der Oxydation eine genügende Menge Chromsäure und ne nicht zu verdünnte Schwefelsäure in Anwendung kommt.

e) Die Methode von L. Rürup.[1])

1 bis 3 *g* der Eisenspäne werden 5 bis 10 Minuten mit etwa *cc* einer auf 60 bis 70° C. erhitzten Kupfervitriollösung behandelt. ch 10 Minuten langer Einwirkung werden ohne Entfernung der Kupfer-riollösung 50 *cc* Chromsäurelösung (3 *g* Chromsäure auf 2 *g* Wasser) d 120 *cc* verdünnte, mit Chromsäure gesättigte Schwefelsäure (1 : 1) rch ein mit Dreiweghahn versehenes Trichterrohr zugeführt. Die üssigkeit wird $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde langsam bis auf etwa 80° C. erwärmt. sdann giesst man noch 50 *cc* derselben Schwefelsäure hinzu und erhitzt ch 10 Minuten bis zum Sieden der Flüssigkeit, worauf man die Flamme tfernt und $^1/_4$ Stunde Luft durch den Apparat leitet. Die entwickelte hlensäure wird nach dem Trocknen mittelst Schwefelsäure und Chlor-lcium in Natronkalkröhren aufgefangen.

Während Rürup anfangs als Entwicklungskolben einen Koch-parat nach Thörner benutzte, wendet derselbe nach einer späteren röffentlichung[2]) nunmehr einen Erlenmeyer'schen Kolben mit ab-schliffenem Halse von etwa 300 *cc* Inhalt an, in welchen der Kühler geschliffen ist.

Die Methode von Rürup liefert brauchbare Resultate und liegt ine Gefahr vor, dass durch Bildung von schwefliger Säure das Resultat sentlich beeinflusst wird. Es wurden mit vorgelegtem glühenden pferoxyd höhere Resultate nicht erzielt. Das ausgeschiedene Kupfer, lches etwa ungelöstes Eisen einhüllt, scheint demnach erst bei einer mperatur gelöst zu werden, bei welcher die Chromsäurelösung einen r Oxydation entstehender Kohlenwasserstoffe nöthigen Wärmegrad besitzt. Die Menge der zu verwendenden Chromsäure kann etwas herab-mindert werden.

R. Lorenz[3]) erhielt nach der Methode von Rürup zu niedrige sultate und bezeichnet diese, sowie sämmtliche Methoden, bei welchen e Behandlung mit Kupfersulfatlösung vorgeschrieben ist, als fehlerhaft, durch Bildung von Kohlenwasserstoffen stets beträchtliche Verluste Kohlenstoff herbeigeführt werden.

---

1) Chemiker-Zeitung **14**, 1730.
2) Daselbst **15**, 44.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 320.

f) Die volumetrische Bestimmung nach J. Wiborgh.[1])

Unter Anwendung eines besonderen Apparates werden 0,1—0,2 *g* des gepulverten Eisens mit gesättigter Kupfervitriollösung behandelt und das abgeschiedene Kupfer, sowie das etwa noch ungelöste Eisen in einer Mischung von Chromsäure und Schwefelsäure gelöst. Die hierbei gebildete Kohlensäure wird in einer Bürette aufgefangen und gasvolumetrisch bestimmt.

Bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure ist die Flüssigkeit nach der Vorschrift von Wiborgh 10 Minuten lang im Sieden zu erhalten.

Diese Zeit genügt nach Göttig jedoch höchstens für graphitfreies Eisen, indem zur vollständigen Oxydation des Graphits eine Erhitzungsdauer von 30 Minuten erforderlich ist.

Die Methode gibt etwas schwankende Resultate, was unter anderem dadurch erklärlich ist, dass die Menge der Kohlensäure, welche vor der Absorption durch Kalilauge vom Wasser aufgenommen wird, nicht immer gleich ist. Immerhin ist die Methode für die meisten praktischen Zwecke hinreichend genau und besitzt den Vorzug schnelle Resultate zu liefern.

B. Methoden, bei welchen der Kohlenstoff vor der Oxydation vom Eisen getrennt wird.

I. Behandlung auf trocknem Wege.

a) Methode von Berzelius und Wöhler.[2])

Das Eisen wird in einer Röhre im sauerstofffreien Chlorstrome bis zur vollständigen Verflüchtigung des Eisens erhitzt und der verbleibende Rückstand, welcher aus Kohle, Schlacke, Oxyden und nicht flüchtigen Chloriden besteht, nach dem Princip der Elementaranalyse verbrannt.

Die Verbrennung des bei der Chlorbehandlung erhaltenen Rückstandes auf trocknem Wege ergibt bei graphithaltigem Eisen nur unsichere Resultate. Die vollständige Verbrennung des Graphits nimmt sehr lange Zeit in Anspruch, und es lässt sich das Ende der Verbrennung nur schwer erkennen. Bei graphitfreiem Eisen liefert die Methode gute Resultate; es muss jedoch bei Eisensorten, welche einen hohen Mangangehalt besitzen, der bei der Chlorbehandlung sich ergebende Rückstand vor der Verbrennung mit Wasser behandelt und von dem

---

1) Diese Zeitschrift **29**, 198.

2) R. Fresenius. Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 2, S. 418.

anhaftenden Manganchlorür befreit werden. Bei mässigem Mangangehalt kann das Auswaschen des Rückstandes unterbleiben, wenn bei der Verbrennung eine Silberspirale eingeschaltet wird.

Bei grauem Roheisen lassen sich nach dieser Methode nur gute Resultate erzielen, wenn der erhaltene Rückstand mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydirt wird, doch darf auch hier das Eisen fast kein Mangan enthalten, oder es ist das gebildete Manganchlorür durch Auswaschen mit Wasser zu entfernen.

b) Verfahren von Deville.[1])

Das Eisen wird im Chlorwasserstoffstrome verflüchtigt und der Kohlenstoff nach der Methode der Elementaranalyse bestimmt.

Die Anwendung dieser Methode für graphitreiche Eisen wurde von dem Verfasser unterlassen, da es nach den gemachten Erfahrungen nicht möglich erscheint, den Graphit in dem sich ergebenden Rückstande vollständig zu verbrennen.

Die bei graphitfreiem Eisen erzielten Resultate lassen die Methode als für die Praxis noch hinreichend genau erscheinen. Die Verflüchtigung des Eisens im Salzsäurestrome nimmt aber wesentlich mehr Zeit in Anspruch, als diejenige im Chlorstrome.

c) Verfahren von Boussingault.[2])

Das Eisen wird in fein gepulvertem Zustande mit trocknem Quecksilberchlorid in einer Röhre erhitzt, wobei sich Eisenchlorür verflüchtigt und der Kohlenstoff zurückbleibt. Derselbe kann entweder aus der Gewichtsdifferenz durch Glühen des Rückstandes bestimmt werden oder durch Verbrennung nach der Methode der Elementaranalyse.

Auch diese Methode ist nach dem Verfasser bei graphitfreiem Eisen noch als ziemlich genau zu bezeichnen[3]), wenn die Verbrennung auf dem Wege der Elementaranalyse bewirkt wird. Bei der Bestimmung des Kohlenstoffs aus der Gewichtsdifferenz ergab sich ein wesentlich höheres Resultat.

Sämmtliche Methoden, bei welchen das Eisen auf trocknem Wege vom Kohlenstoff getrennt wird, werden ihrer Umständlichkeit wegen für die Praxis nur dann in Betracht kommen, wenn der Kohlenstoff in mehreren Proben hinter einander zu bestimmen ist.

---

1) A. A. Blair, the Chemical Analysis of Iron, II. Edition, p. 138.

2) Diese Zeitschrift **8**, 506 und **10**, 112.

3) Statt 0,474% Gesammt-Kohlenstoff ergab sich 0,431%.

II. Behandlung auf nassem Wege.

a) Methode von Ullgren.[1])

Etwa 2 *g* Roheisen — von Stahl und Schmiedeeisen entsprechend mehr — werden mit 10 *g* krystallisirtem Kupfervitriol und 50 *g* Wasser bis zum Auflösen des Eisens gelinde erwärmt. Darauf wird die Flüssigkeit möglichst abgegossen, der Rest, welcher nicht mehr wie 25 *cc* betragen soll, zunächst mit 40 bis 50 *cc* concentrirter Schwefelsäure und nach dem Erkalten mit etwa 8 *g* Chromsäure in dem Kolben des Ullgren'schen Apparats zusammengebracht und der Kohlenstoff oxydirt.

Die Ullgren'sche Methode gibt bei graphitreichen Eisensorten leicht zu niedrige Resultate, wenn man die Menge der Chromsäure nicht vermehrt. Bei graphitfreiem Eisen sind die Resultate genau, wenn auch Spuren von Kohlenwasserstoffen während des Auflösungsprocesses entweichen. Die Entstehung von schwefliger Säure durch Einwirkung des Kupfers auf die Schwefelsäure bildet keine nennenswerthe Fehlerquelle; es konnte nur dann schweflige Säure nachgewiesen werden, wenn bei Verwendung sehr concentrirter Schwefelsäure wenig Chromsäure angewendet wurde. Es empfiehlt sich also, um die Möglichkeit einer Bildung von schwefliger Säure auszuschliessen, eine grössere Menge Chromsäure zu nehmen[2]), als Ullgren vorschlägt, zumal hierdurch auch der Oxydationsprocess beschleunigt wird.

b) Die Classen'sche Modification des Ullgren'schen Verfahrens.[3])

Die Behandlung des Eisens und die weitere Ausführung ist der Ullgren'schen Methode entsprechend.

Der Apparat ist von Classen insofern abgeändert, als der Entwicklungskolben zunächst mit einer Sicherheitsröhre nebst aufsteigendem Kühler verbunden ist, hierauf folgt eine Schwefelsäure-Trockenröhre und die gewogenen Natronkalkröhren.

c) Die Finkener'sche Modification.[4])

Bei dem Apparate von Finkener ist gleichfalls ein aufsteigender Kühler eingeschaltet, und es sind sämmtliche Verbindungen durch ein-

---

1) R. Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 2, S. 420.

2) Das Zehn- bis Fünfzehnfache der angewendeten Eisenmenge an Chromsäure.

3) R. Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 2, S. 422. — Vergl. auch diese Zeitschrift **15**, 288 und **18**, 76.

4) Berg- und Hüttenm. Zeitung 1887, S. 121. — Diese Zeitschrift **32**, 511.

schliffene Röhren vermittelt. Zur Absorption der Feuchtigkeit dient ne mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Röhre.

Die von Classen und von Finkener vorgeschlagenen Apparate it Kühlvorrichtung sind dem Ullgren'schen Apparate vorzuziehen. eide Methoden liefern brauchbare Resultate. Die angegebene Kochzeit, Stunde, erweist sich nicht immer als genügend, auch empfiehlt es ch etwas mehr Chromsäure anzuwenden, als Ullgren vorschlägt.

d) Sprenger's Modification der Ullgren'schen Methode.[1])

Es werden 1 bis 2 *g* des gepulverten Eisens mit 25 bis 50 *cc* einer rch Natronhydrat vollständig neutralisirten Lösung von 442 *g* krystalirtem Kupfervitriol in einem Liter Wasser behandelt und nach erlgter Zersetzung das niedergeschlagene Kupfer durch Eisenchlorid .5 bis 30 *cc* einer Lösung von 1000 *g* Eisenchlorid in 1250 *cc* Wasser) elöst. Der ausgeschiedene Kohlenstoff wird auf einem Asbestfilter geammelt, ausgewaschen und verbrannt. Die Verbrennung bewirkte der erfasser nach dem Ullgren'schen Verfahren mit vermehrter Chromäure und unter Anwendung des Finkener'schen Apparates.

Die von Sprenger empfohlene Abänderung des Ullgren'schen Verfahrens ist etwas umständlich und erfordert durch das Filtriren und Auswaschen des Rückstandes viel mehr Zeit, als die vorher erwähnten Methoden. Die Resultate sind den nach dem ursprünglichen Ullgren'schen Verfahren erhaltenen nahestehend.

e) Kupferchlorid-Methode von Berzelius.[2])

Etwa 5 *g* der gepulverten Eisenprobe werden mit einer auf etwa 0° C. erhitzten, concentrirten Kupferchloridlösung[3]) zusammengebracht, is alles Eisen gelöst ist. Nach etwa zweitägiger Einwirkung, unter igeriren, wird das abgeschiedene Kupfer durch Digestion mit frischem upferchlorid und Salzsäure in Lösung übergeführt. Der ungelöst bleibende, ohlige Rückstand wird auf einem Asbestfilter abfiltrirt, getrocknet und erbrannt.

---

[1]) Berg- und Hüttenm. Zeitung 1886, S. 461.

[2]) Poggendorff's Annal. **46**, 42. — Berzelius, Lehrbuch der Chemie, bersetzt von Wöhler **10**, 118.

[3]) Die Lösung wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure und igestion mit überschüssigem Kupferoxyd dargestellt.

f) Elliot's Abänderung des vorgenannten Verfahrens.[1])

Das abgeschiedene Kupfer wird durch eine siedende Kupferchloridlösung gelöst und der Kohlenstoff durch Verbrennung mit Chromsäure bestimmt.

g) Verfahren von Hoggs.

Das Eisenpulver wird in einem Gemisch von Kupferchlorid und Eisenchlorid gelöst, wobei eine kohlehaltige Substanz zurückbleibt, in welcher man die Kohle durch Oxydation bestimmt.

h) Modification des Berzelius'schen Kupferchloridverfahrens von Pearse und Mc. Creath.[2])

Es werden 2 bis 5 *g* des gepulverten Eisens mit einer Lösung von Kupferchlorid-Chlorammonium[3]) etwa 12 Stunden bei möglichst niedriger Temperatur in dem Verhältniss behandelt, dass auf je 1 *g* Eisen 20 bis 50 *cc* der Kupferlösung kommen. Die zurückbleibende, hauptsächlich aus Kohlenstoff und Kupfer bestehende Masse wird mit Salzsäure und eventuell noch mehr Kupferchlorid-Chlorammonium versetzt, bis alles Kupfer gelöst ist. Alsdann wird der Kohlenstoff auf einem Asbestfilter[4]) gesammelt, mit Salzsäure, Alkohol etc. ausgewaschen, bei 110° C. getrocknet und entweder auf trocknem Wege verbrannt oder durch Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure bestimmt.

i) Methode von Richter.[5])

Das gepulverte Eisen wird in Kupferchlorid-Chlorkalium gelöst, der Rückstand filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und verbrannt.

k) Verfahren von Langley.[6])

Es werden 1 bis 3 *g* Eisen in 50 bis 150 *cc* Kupfersulfatlösung, welche durch Kalilauge neutralisirt wurde, unter mässigem Erwärmen gelöst. Der filtrirte, ausgewaschene und getrocknete Rückstand wird

---

[1]) Diese Zeitschrift **9**, 410.

[2]) Diese Zeitschrift **16**, 504. — R. Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl. Bd. 2, S. 414.

[3]) 340 *g* krystallisirtes Kupferchlorid, 240 *g* Salmiak und 1850 *cc* Wasser.

[4]) Neuerdings sind verschiedene Filtrirapparate, wie durchlochte Platinschiffchen, Platinröhrchen mit kleiner durchlöcherter Platinscheibe oder Glasröhrchen mit durchlöcherter Platinspirale vorgeschlagen worden, welche sich bei den Arbeiten des Verfassers theilweise vorzüglich bewährt haben sollen.

[5]) A. A. Blair, the Chemical Analysis of Iron, II. Edition, p. 151.

[6]) Daselbst p. 153.

im Schiffchen in einem Porzellanrohre nach Berzelius im Sauerstoffstrome verbrannt.

l) Die Chlorsilber-Methode von Berzelius.[1])

Das gepulverte Eisen wird mit der sechsfachen Menge Chlorsilber in verdünnter Chlornatriumlösung mehrere Tage behandelt. Das sich ausscheidende, zusammenhängende Silber wird von dem kohlehaltigen Rückstande getrennt, welch' letzteren man filtrirt und verbrennt.

m) Chlorsilber-Verfahren von Gurlt.[2])

Das gepulverte Eisen wird mit frisch gefälltem Chlorsilber und concentrirter Chlorammoniumlösung behandelt. Die Lösung erfolgt in 10 bis 14 Tagen. Der ausgeschiedene kohlehaltige Rückstand wird isolirt und verbrannt.

Der Verfasser verzichtete darauf die unter e), f), g), h), i), k), l) und m) erwähnten Methoden auf graphitreiches Eisen anzuwenden, da die bei der Wöhler'schen Chlormethode gemachten Erfahrungen gezeigt haben, dass die graphithaltigen Rücktände im Sauerstoffstrome nur sehr schwer verbrennen. Den Kohlenstoff in den erhaltenen Rückständen durch Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure zu bestimmen, hielt der Verfasser aus dem Grunde für nutzlos, weil einerseits anerkannt ist und durch seine Versuche bestätigt wird, dass das Eisen in den benutzten neutralen Salzlösungen bei nicht zu hoher Temperatur ohne nennenswerthe Kohlenwasserstoffentwicklung unter Abscheidung kohlehaltiger Rückstände gelöst wird, und andererseits bereits nachgewiesen wurde, dass nach den Methoden von Gmelin und Jüptner, sowie Ullgren und Classen, der Graphit sowohl in freiem, wie auch in dem mit Eisen verbundenen Zustande leicht oxydirt wird, wenn Chromsäure in genügender Menge vorhanden ist.

Bei der Anwendung der verschiedenen Methoden auf graphitfreie Eisensorten und Verbrennung der sich ergebenden kohlehaltigen Rückstände im Sauerstoffstrome gelangte der Verfasser zu folgenden Ergebnissen:

Die Methode von Berzelius gibt gute Resultate, erfordert aber, namentlich wegen der Auflösung des Eisens in Kupferchlorid, recht lange Zeit. In der Modification von Elliot, welcher den Kohlenstoff

---

1) A. A. Blair, the Chemical Analysis of Iron, II. Edition, p. 153.
2) Polyt. Centralblatt 1856, S. 373.

mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydirt, lässt sie sich etwas schneller ausführen.

Die Methode von Pearse und Mc. Creath, bei welcher Kupferchlorid-Chlorammonium als Lösungsmittel für das Eisen verwendet wird, hat den Vorzug, dass der Auflösungsprocess rascher von statten geht und liefert im Uebrigen gute Resultate.

Die Methode durch Auflösen in Kupferchlorid-Chlorkalium erfordert die gleiche Lösungsdauer wie bei Anwendung des Ammoniumsalzes, bietet aber den Vortheil, dass das Kupferchlorid-Chlorkalium reiner ist, als das Kupferchlorid-Chlorammonium, welches oft nicht frei von Kohlenstoff enthaltenden Substanzen ist. Die Methode ergibt, wie auch diejenige unter Anwendung von Kupfersulfat als Lösungsmittel, etwas zu niedrige Resultate, weil die gründliche Oxydation durch die dem kohlehaltigen Rückstande beigemengte Kupfermasse erschwert wird.

Die Chlorsilbermethoden von Berzelius und Gurlt liefern zwar noch brauchbare Resultate, erfordern aber, namentlich bei Anwendung von geschmolzenem Chlorsilber, einen zu grossen Zeitaufwand.

n) Verfahren von Boussingault auf nassem Wege.[1])

Etwa 1 g des fein gepulverten Eisens wird mit 15 g Quecksilberchlorid und etwas Wasser im Achatmörser verrieben und darauf etwa eine Stunde im Becherglase auf 80—100° C. erhitzt. Der hauptsächlich aus Quecksilberchlorür, Kohle und Kieselsäure bestehende unlösliche Rückstand wird mit heissem Wasser ausgewaschen, auf einem Asbestfilter gesammelt, im Luftbade getrocknet und im Platinschiffchen in einem trocknen, sauerstofffreien[2]) Wasserstoffstrome erhitzt, wobei das Quecksilberchlorür sich verflüchtigt. Man wägt nun das im Wasserstoffstrome erkaltete Schiffchen, verbrennt den Kohlenstoff im Sauerstoffstrome und findet aus der Gewichtsdifferenz die Menge des Kohlenstoffs.

o) Abänderungen der Boussingault'schen Methode auf nassem Wege.[3])

Anstatt durch Erhitzen im Wasserstoffstrome entfernt man das Quecksilberchlorür durch Behandlung mit Jodkalium- oder Cyankaliumlösung.

---

[1]) Diese Zeitschrift 8, 506. — R. Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 2, S. 416.

[2]) Um den Wasserstoff ganz frei von Sauerstoff zu erhalten, leitet man ihn durch eine längere Schicht von Platinschwamm.

[3]) Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1887, S. 120.

Die Boussingault'sche Methode ergibt bei graphitreichem Eisen der Regel etwas zu niedrige Resultate, da meist eine geringe Menge aphit unverbrannt zurückbleibt. Bei graphitfreiem Eisen sind die sultate ein wenig höher, als nach den übrigen Methoden, was sich lurch erklärt, dass der Rückstand an verbrennlichen Bestandtheilen sser Kohlenstoff auch Wasserstoff enthält.

p) Die Jod- und Brommethode von Morfitt und Booth[1]), ziehungsweise V. Eggertz.[2])

α. In ein Gemisch von etwa 5 *g* Jod und 5 *g* Wasser wird 1 *g* : gepulverten Eisenprobe bei 0° C. eingebracht. Die ausgeschiedene hlenstoffhaltige Masse $C_{80}J + 20H_2O$ wird filtrirt, ausgewaschen, bei 0° C. getrocknet, gewogen und nach dem Verbrennen der kohlenstoff-tigen Substanz, welche etwa 59 % Kohlenstoff[3]) enthält, wieder gegen oder mit Bleichromat, respective Kupferoxyd verbrannt.

β. Bei Verwendung von Brom setzt man zu 5 *g* der gepulverten senprobe bei möglichst niederer Temperatur ganz allmählich 10 *cc* om. — Die Ausführung ist im Uebrigen wie nach der Jodmethode.

q) Modification des V. Eggertz'schen Jodverfahrens.

Es wird statt Jods eine Lösung von Jod in Jodeisen genommen, da ı auf diese Weise die im sublimirten Jod enthaltenen Verunreinigungen ıt wegschafft.

r) Verfahren von Albano Brand zur Bestimmung des undenen Kohlenstoffs.[4])

Das gepulverte Eisen wird mit 24-procentiger Salzsäure, welche enthält, in dem Verhältniss behandelt, dass auf 1 *g* des Metalls s 40 *cc* Salzsäure mit 10 bis 14 *g* Brom kommen, wobei die Auf- in wenigen Minuten erfolgt. Das überschüssige Brom wird durch npfen mit Oxalsäure verjagt und der Rückstand, nach dem Ab- ı und Auswaschen, mit Chromsäure und Schwefelsäure verbrannt. ır graphithaltiges Eisen sind diese Methoden nicht geeignet, weil der Behandlung mit Jod oder Brom entstehende, halogenkohle-

ourn. f. prakt. Chemie **61**, 30.
erg- u. Hüttenm. Zeitung 1863, S. 373 und 1886, S. 277.
ach Tamm ist die Jodkohle nicht immer genau nach der angeführten sammengesetzt, sondern variirt etwas bei verschiedenen Eisensorten.
rg- u. Hüttenm. Zeitung 1887, S. 65. — Diese Zeitschrift **32**, 511.

haltige Rückstand zugleich Graphit enthält und demgemäss keine constante Zusammensetzung besitzt. Eine Verbrennung des halogenhaltigen Rückstandes mit Chromsäure und Schwefelsäure oder mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome würde ebenfalls nur ungenaue Resultate liefern; desgleichen ist eine Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd bei graphitreichen Rückständen nicht rathsam.

Bei der Anwendung auf weisses Roheisen und Stahl lieferte die Eggertz'sche Methode recht gute Resultate. Der abgeschiedene, die Jodkohle enthaltende Rückstand wurde bei 98° C. bis zu constantem Gewichte (6 bis 8 Stunden) getrocknet und der Kohlenstoff aus der Verbrennungsdifferenz berechnet, auf der Basis, dass die bei 100° C. getrocknete Jodkohle 60 % Kohlenstoff enthält. Die Ausführung der Methode erfordert längere Zeit, da die Auflösung des Eisens mit Jod etwa 24 Stunden dauert.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Auflösen des Eisens mit Brom und Verbrennen der Bromkohle gibt zum Theil ungenaue Resultate, weil sich neben der Kohle, namentlich nach der Verdünnung mit Wasser, ein klebriger Stoff ausscheidet.

Die Verwendung bromirter Salzsäure und nachherige Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure gewährt keine besonderen Vortheile, gibt jedoch brauchbare Resultate, die wegen des Bromgehaltes der Masse etwas zu hoch ausfallen können. Der Verfasser schaltete bei der Verbrennung im Ullgren-Classen'schen Apparate eine Röhre ein, welche eine glühende Silberspirale enthielt. Während des Auflösungsprocesses entwickeln sich leicht Kohlenwasserstoffe.

s) Bestimmung nach Berthier.[1])

Man lässt das auf einer flachen Schale ausgebreitete Eisen rosten und trennt das oxydirte Metall von der Kohle durch Salzsäure. Der filtrirte, ausgewaschene Rückstand wird nach dem Princip der Elementaranalyse verbrannt.

Diese Methode erscheint für die Praxis nicht geeignet, da der Rostprocess und das Auswaschen der Salzsäure zu lange Zeit in Anspruch nehmen. Bei den Versuchen des Verfassers war selbst nach 8-, beziehungsweise 12-tägigem Rostenlassen noch unzersetztes Eisen vorhanden. Bei genügend langer Einwirkung der Luft und vollständiger Zersetzung des Eisens dürfte das Verfahren gute Resultate geben.

---

1) Ann. min. (3) **3**, 209.

t) Bestimmung des Kohlenstoffs nach Périllon.[1])

Es werden 0,5 bis 2 *g* Eisenfeilspäne in einer Lösung von 10 *g* ›fervitriol in 50 *g* Wasser innerhalb 1 bis 2 Stunden unter Erwärmen Schütteln gelöst. Der Rückstand wird auf Asbest filtrirt und in :m Kolben mit 20 *cc* Wasser, 30 *cc* concentrirter Schwefelsäure und *g* Chromsäure in der Weise behandelt, dass die gebildete Kohlen-:e in eine alkalische Chlorbaryumlösung geleitet wird. Der ent-ende Niederschlag wird in Baryumsulfat übergeführt, in dieser Form immt und hieraus die Menge des Kohlenstoffs berechnet.[2])

Die Périllon'sche Methode liefert zwar gute Resultate, erscheint ch für die Praxis zu umständlich.

u) Methode von Weyl.[3])

α. Ein compactes Stück Eisen wird an der positiven Elektrode :s schwachen Bunsen'schen Elementes befestigt und dann mit der ativen Elektrode in ein Gefäss mit verdünnter Salzsäure getaucht, ei sich unter Auflösung des eingetauchten Eisens Kohlenstoff ab-:idet, welchen man nach einer der früher angegebenen Methoden immt. Diese Form der Methode wird kaum mehr benutzt, weil sie ıtuell zu niedrige Resultate gibt, indem sich bei gewissen Eisen-en leicht Kohlenstoff an der negativen Elektrode ansetzt.

β. Modification des Weyl'schen Verfahrens mit getrennten Elektroden.

In ein zur Hälfte mit 10-procentiger Salzsäure gefülltes Becherglas 1 ein unten mit Blase oder Pergamentpapier verschlossener Glas-nder, in welchem sich Salzsäure von gleicher Concentration befindet, weit eingesenkt, dass die Flüssigkeit in beiden Gefässen gleich hoch ıt. In den Cylinder taucht man als positive Elektrode eines schwachen ctrischen Stromes das zu untersuchende, z. B. an einer Platinpincette :stigte Eisenstück, während die negative Elektrode in die Flüssigkeit Becherglases getaucht wird. Der sich an der positiven Elektrode cheidende kohlenstoffhaltige Rückstand wird abfiltrirt, ausgewaschen verbrannt.

γ. Abänderung des Weyl'schen Verfahrens unter Anwendung eines ıtchens aus feinem Platinnetz.

Das Eisen, 1 bis 5 *g*, befindet sich in Stückchenform in einem ıtchen aus feinem Platinnetz, welches mit dem positiven Pole eines wachen Elementes in Verbindung steht, während ein in demselben

---

1) Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1886, S. 6. — Diese Zeitschrift **32**, 510.

2) 1 *g* $BaSO_4 = 0{,}051$ *g* C.

3) Diese Zeitschrift **1**, 112 u. 250; **4**, 157. — R. Fresenius, Quant. Anal., Aufl., Bd. 2, S. 416

Becherglase stehender Platinblechcylinder mit dem negativen Pole verbunden ist. Ist das Eisen nach 8 bis 10 Stunden gelöst, so spült man den kohlehaltigen Rückstand aus dem Kästchen auf ein Filter, wäscht aus und bestimmt den Kohlenstoff nach einer bewährten Methode.

v) Die Weyl'sche Methode mit Benutzung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure als Lösungsmittel.[1])

Die nach dem Weyl'schen Princip mit verdünnter Salzsäure ausgeführten Kohlenstoffbestimmungen liefern nur bei gehöriger Vorsicht in der Auswahl der anzuwendenden Modification und Uebung in der Regulirung des elektrischen Stromes gute Resultate. Bei Anwendung eines zu starken Stromes wird die Salzsäure zersetzt, wobei das frei werdende Chlor den ausgeschiedenen Kohlenstoff oxydiren kann, auch kommt es vor, dass bei Benutzung eines zu kräftigen Stromes ein Theil des Eisens niederfällt und sich unter Kohlenwasserstoffentwicklung löst.

Das ursprüngliche oder modificirte Weyl'sche Verfahren — mit Anwendung eines feinen Platinsiebs —, bei welchem beide Elektroden sich in einem gemeinschaftlichen Gefässe befinden, kann nur in Benutzung kommen bei Eisensorten, aus welchen der Kohlenstoff in zusammenhängender Form sich abscheiden lässt, namentlich weil bei anderen Eisensorten sich leicht Kohlenstoff an dem die negative Elektrode bildenden Platinblech absetzt. Die Anwendung eines feinen Körbchens aus Platinnetz gewährt den Vortheil, dass auch von nicht homogenen Eisensorten Durchschnittsproben in Gestalt von grobem Pulver untersucht werden können.

Das abgeänderte Weyl'sche Verfahren mit getrennten Elektroden ist zweckmässiger bei der Untersuchung von Eisensorten, welche den Kohlenstoff in sehr fein vertheilter Form absetzen, namentlich aus dem schon erwähnten Grunde, weil sich die negative Elektrode leicht mit Kohlenstoff überzieht.

Da in einigen Eisensorten durch Saigerungsvorgänge, namentlich auch in Stahlgüssen, der Kohlenstoff sehr verschieden vertheilt ist,[2]) so

---

[1]) Diese Zeitschrift 4, 158.

[2]) Ein Stahlblock hatte z. B. oben und unten folgende Zusammensetzung (Jahresb. über die Leistungen der chem. Industrie 1882, S. 32, 1884, S. 98, 102 und 120):

	Kopf.	Boden.
Eisen	98,304 %	99,038 %
Kohlenstoff	0,760 „	0,350 „
Silicium	Spur	Spur
Schwefel	0,187 %	0,044 %
Phosphor	0,191 „	0,044 „
Mangan	0,558 „	0,514 „
	100,000 %	99,990 %

wird die Verwendung ganzer Stücke bei Benutzung des Weyl'schen Verfahrens nur in dem Falle geboten sein, wo eine Durchschnittsprobe nicht zur Verfügung steht.

Immerhin aber bleibt, trotz der erwähnten Missstände, die Weyl'sche Methode von Bedeutung, weil es keinen anderen Weg gibt, den Kohlenstoffgehalt von solchen Eisenproben zu bestimmen, deren Zerkleinerung nicht angängig ist.

Die Benutzung der Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure anstatt der verdünnten Salzsäure bietet den Vortheil, dass der ausgeschiedene Kohlenstoff ohne Auswaschen mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydirt werden kann.

w) Volumetrische Bestimmung des Kohlenstoffs nach Parry.[1])

1 bis 3 *g* der pulverisirten Eisenprobe werden in Kupfervitriollösung aufgelöst; der getrocknete kohlehaltige Rückstand wird mit etwa 50 *g* Kupferoxyd gemischt und in eine gerade Röhre gebracht, deren vorderer Theil gebogen und mit einer Sprengel'schen Luftpumpe verbunden ist. Nach hergestelltem Vacuum wird die Röhre erhitzt, die sich entwickelnde Kohlensäure in einer mit Quecksilber gefüllten Messröhre aufgefangen und das Gasvolumen nach den Methoden der Gasanalyse bestimmt.

Die Parry'sche Methode hat gegenüber dem Wiborgh'schen Verfahren den Vorzug, dass die Kohlensäure über Quecksilber aufgefangen und dadurch eine Fehlerquelle ausgeschlossen wird, welche dem Wiborgh'schen Verfahren, in Folge des Auffangens der Kohlensäure über Wasser, anhaftet. Dagegen schliesst die Parry'sche Methode eine andere Fehlerquelle ein, indem der kohlehaltige Rückstand mit dem ausgeschiedenen Kupfer zusammen verbrannt wird, wodurch, nach den früheren Versuchen des Verfassers, die Verbrennung der Kohle erschwert wird und etwas zu niedrige Resultate sich ergeben können.

Aus diesem Grunde und in Anbetracht der grösseren Umständlichkeit des Parry'schen Verfahrens dürfte für praktische Zwecke die volumetrische Methode von Wiborgh den Vorzug verdienen.

Um einen übersichtlichen Vergleich hinsichtlich der Genauigkeit der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Gesammt-Kohlenstoffs zu geben, sind die Durchschnittsresultate, welche nach den einzelnen Bestimmungs-Kategorien von Göttig erhalten wurden, in nachstehender Tabelle zusammengefasst:

---

[1]) A. A. Blair, the Chemical Analysis of Iron, II. Edition, p. 155.

	Graphitreiches Eisen Graues Roheisen.		Graphitfreies Eisen. Weisses Roheisen, Schmiedeeisen, Stahl.	
	Gefundener Durchschnittswerth.	Wirklicher Werth.	Gefundener Durchschnittswerth.	Wirklicher Werth.
	%	%	%	%
Directe Oxydation auf trocknem Wege (Elementaranalyse)	2,946	3,395	3,924	4,301
	—	—	0,988	1,075
Directe Oxydation auf nassem Wege (Gmelin, Jüptner, Rürup, Wiborgh)	3,326	3,395	4,312	4,301
	4,069	4,0735	—	—
Oxydation des auf trocknem Wege getrennten Kohlenstoffs durch Verbrennung im Sauerstoffstrome (Wöhler, Deville)	3,153	3,395	4,2905	4,301
	3,464	4,0735	0,4715	0,474
Oxydation des durch Kupfersalzlösung getrennten Kohlenstoffs ohne Trennung des beigemischten Kupfers durch Elementaranalyse (Langley, Parry)	—	—	4,24	4,301
Oxydation des durch Kupfersalzlösung getrennten Kohlenstoffs nach erfolgter Trennung des beigemischten Kupfers durch Elementaranalyse (Berzelius, Sprenger, Pearse und Mc. Creath) . . .	—	—	4,299	4.301
Oxydation des durch Kupfersalzlösung abgeschiedenen, aber vom ausgeschiedenen Kupfer nicht getrennten Kohlenstoffs auf nassem Wege (Ullgren, Classen)	3,361	3,395	4,308	4,301
Oxydation des durch Kupfersalzlösung isolirten und vom ausgeschiedenen Kupfer getrennten Kohlenstoffs auf nassem Wege (Elliot)	3,333	3.395	4,298	4,301
Auflösung in Jod oder bromirter Salzsäure und Verbrennung des kohlehaltigen Rückstandes (Eggertz, Brand)	—	—	4,304	4,301
	—	—	0,478	0,474

	Graphitreiches Eisen. Graues Roheisen.		Graphitfreies Eisen. Weisses Roheisen, Schmiedeeisen, Stahl.	
	Gefundener Durchschnittswerth.	Wirklicher Werth.	Gefundener Durchschnittswerth.	Wirklicher Werth.
	%	%	%	%
·lösung in Quecksilberchlorid, Vägung des getrockneten Rücktandes und Bestimmung der Verrennungsdifferenz (Boussingault)	—	—	4,3555	4,301
·dation des durch Auflösen in erdünnter Salzsäure mittelst des lektrischen Stromes erhaltenen ohlehaltigen Rückstandes (Weyl)	3,36	3,395	4,275	4,301
			3,980	4,105
			0,283	0,290
			0,4465	0,474
			1,0865	1,098
			1,05	1,075

Das Gesammtergebniss seiner Untersuchungen führt den Verfasser folgenden Vorschlägen für die Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs Eisen: Sowohl für graphithaltige, als auch für graphitfreie Eisen ıpfiehlt sich die directe Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure. forderlich ist hierbei die Einschaltung einer Oxydationsröhre nebst ockenapparat und die Benutzung eines Apparates mit Kühlvorrichtung inkener, Classen, Jüptner); bei graphithaltigem Eisen muss ner die Menge der Chromsäure diejenige des Eisens um das 12- bis fache übertreffen. Das Einschalten einer Oxydationsröhre kann unter nständen umgangen werden, wenn man unter Anwendung der Methode n Rürup die Menge der Chromsäure vermehrt.

Bei denjenigen Bestimmungsarten, bei welchen das Eisen vor der ydation in einem Kupfersalz gelöst wird, ist eine Trennung des ıpfers von der ausgeschiedenen Kohle weder nöthig, noch wünschensrth, sofern die Oxydation des Kohlenstoffs auf nassem Wege mittelst ıromsäure und Schwefelsäure geschieht. Soll dagegen der durch ıpfersalz ausgeschiedene Kohlenstoff auf trocknem Wege oxydirt :rden, was jedoch nur bei graphitfreien Rückständen angängig ist, ist es zweckmässig, das Kupfer vor der Verbrennung durch geşnete Lösungsmittel von der kohlehaltigen Substanz zu trennen.

Das Wöhler'sche Verfahren durch Trennung des Eisens im Chlorstrome und Verbrennung des Rückstandes mit Sauerstoff ist für graphitfreie und manganarme Eisen besonders dann zu empfehlen, wenn der Kohlenstoff in mehreren Proben nacheinander zu bestimmen ist, da dieselben gleichzeitig im Chlorstrome behandelt und die einzelnen Rückstände in derselben Röhre nacheinander verbrannt werden können.

Für graphithaltige Eisen sind überhaupt alle Verbrennungsarten nach dem Princip der Elementaranalyse ausgeschlossen.

Bei Eisensorten, welche nur in unzerkleinertem Zustande oder in gröberen Stücken zur Verfügung stehen, kann, sofern dieselben homogen sind und einen fest zusammenhängenden Rückstand bilden, das Weyl'sche Verfahren mit getrennten Elektroden, beziehungsweise unter Benutzung eines die positive Elektrode bildenden Kästchens aus feinem Platinnetz, zweckmässig Verwendung finden. Es empfiehlt sich, den Rückstand mit Chromsäure und Schwefelsäure zu verbrennen.

Bei allen Methoden, welche eine Trocknung der Gase durch Schwefelsäure beanspruchen, ist der Apparat durch geeignete Vorkehrungen, z. B. feuchte Watte mit anschliessender Chlorcalciumröhre, so zu construiren, dass das durch Schwefelsäure getrocknete Gas den Absorptionsröhren keine Feuchtigkeit entziehen kann.

Bestimmung des Graphits.

Die Erfahrungen von Göttig über die Bestimmung des im Eisen enthaltenen Graphits bestätigen im Wesentlichen die von Ledebur gemachten Angaben.

Ein längeres Kochen des graphitischen Eisens mit Salzsäure oder Salpetersäure macht das spätere Auswaschen des Rückstandes mit Kalilauge, Alkohol und Aether unnöthig und gibt bessere Resultate, als wenn unter Anwendung dieses Auswaschverfahrens das Kochen der Eisenprobe mit der auflösenden Säure unterlassen wird.

Bei Anwendung der Salpetersäure erhält man leicht etwas niedrigere Resultate, als bei Benutzung von Salzsäure unter gleichen Umständen, was in der grösseren auflösenden Kraft der Salpetersäure begründet ist und vielleicht auch darauf beruhen kann, dass sehr kleine Mengen des Graphits von der Salpetersäure oxydirt werden.

Die Salpetersäure ist der Salzsäure vorzuziehen, weil sie schneller einen von nicht graphitischer Kohle befreiten Rückstand liefert.

Die Erfahrungen bei der Bestimmung des Gesammt-Kohlenstoffs in aphithaltigem Eisen veranlassten Göttig, die Verbrennung des Graphits its durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure zu bewirken.

Walther Hempel[1]) gelangte bei Prüfung der gebräuchlichsten ethoden zur Bestimmung des Gesammt-Kohlenstoffs zu folgenden Resul- en:

Sämmtliche Methoden, bei welchen das Eisen direct im Sauer- offstrome, mit Kupferoxyd, chromsaurem Bleioxyd etc. verbrannt wird, geben zu niedrige Resultate. Bedingt ist dies hauptsächlich dadurch, ss sich nur bei sehr fein vertheiltem Eisen eine vollständige Verbren- ng erreichen lässt.

Ueber die Methoden von Brunner und Gmelin, nach welchen s Eisen direct mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydirt wird, theilt empel keine besonderen Versuche mit, erklärt jedoch, dass nach nen Erfahrungen bei diesen Methoden Verluste entstehen müssen, da e Bildung von Kohlenwasserstoffen stattfindet.

Dieser den Methoden von Brunner und Gmelin anhaftende Fehler rd bei der Methode von Särnström vermieden, indem die sich denden Kohlenwasserstoffe in einem Verbrennungsrohre oxydirt werden. e Methode in dieser Modification liefert ganz genaue Resultate.

Die Methode von Berzelius und Wöhler, Verflüchtigung des sens im Chlorstrome und Verbrennung des zurückbleibenden Kohlen- ffs, gibt sehr gute Resultate. Zu beachten ist dabei, dass das Chlor- s vollkommen trocken und frei von Sauerstoff sein muss.

Die Verflüchtigung des Eisens im Chlorwasserstoffstrome nach ville ist weniger zu empfehlen, da die Einwirkung des Chlors eine it energischere ist; ausserdem enthält das zur Chlorwasserstoffentwick- g verwendete Steinsalz immer Spuren von Kohlenwasserstoffen, welche im Glühen leicht Kohlenstoff abgeben können.

Die Methode von Berzelius in der Modification von Pearse d Mc. Creath, welche das Eisen durch Behandlung mit Kupfer- lorid-Chlorammonium in Lösung bringen, liefert völlig befriedigende sultate. Hempel verfuhr bei Anwendung dieser Methode in ganz

[1]) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1893, 460.

ähnlicher Weise wie Ledebur und verbrannte den abfiltrirten Kohlenstoff nach Ullgren.

Die Methode von Berzelius, nach welcher das Eisen durch Chlorsilber gelöst wird, erscheint unpraktisch und erfordert zur Ausführung längere Zeit.

Die Methode von Boussingault, Behandlung des Eisens mit Quecksilberchlorid und Wasser, ergibt sehr leicht Verluste und selbst bei sorgfältigster Arbeit zu niedrige Werthe, da bei der Verflüchtigung des Quecksilbers im Wasserstoffstrome sehr leicht Kohlenstoff mechanisch mit weggeführt wird.

Die Jod- und Brommethode von Eggertz ist nach dem Verfasser nicht zu empfehlen. Das Lösen des Eisens in Jod oder Brom bietet gegenüber dem Lösen in Kupferchlorid-Chlorammonium keinen Vortheil, zudem können Jod und Brom oxydirend auf den Kohlenstoff einwirken. Das Wägen des complicirt zusammengesetzten Rückstandes ist unbedingt zu verwerfen.

Die Methode von Weyl, Lösen des Eisens mit Hülfe eines schwachen galvanischen Stroms, ergibt befriedigende Resultate, der Auflösungsprocess erfordert jedoch längere Zeit.

Die Methode von Berthier, welcher das Eisen an feuchter Luft rosten lässt, nimmt sehr lange Zeit in Anspruch und kann daher nicht empfohlen werden.

Eingehend hat sich Hempel mit der volumetrischen Methode beschäftigt, welche zuerst von J. Wiborgh[1]) vorgeschlagen und später von M. A. von Reis,[2]) W. Thörner,[3]) O. Vogel,[4]) G. Lunge und L. Marchlewski[5]) verbessert wurde. Die Abänderung der Wiborgh'schen Methode von Reis ermöglicht bei Anwendung grösserer Substanzmengen das Messen der Kohlensäure über Quecksilber. Der von Reis benutzte Apparat ist von Thörner weiter verbessert worden; ebenso hat Vogel dem Wiborgh'schen Apparate eine abgeänderte Form gegeben. Lunge und Marchlewski haben einen Apparat construirt, welcher nur aus Schliffstücken zusammengesetzt ist und verwenden zum Messen des Gases ein Lunge'sches Nitrometer

1) Diese Zeitschrift 29, 198.
2) Stahl und Eisen 8, 257.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 644.
4) Stahl und Eisen 11, 486.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 412.

oder das Gasvolumeter,[1]) welches das Gas, auf 0° C. und 760 *mm* reducirt, abzulesen gestattet. Lunge und Marchlewski halten es für geboten, das Eisen längere Zeit unter öfterem Schütteln mit der Kupfervitriollösung zu digeriren (bei Roheisen 6 Stunden, bei Schmiedeeisen 1 Stunde); die Oxydation und das Austreiben der Kohlensäure erfolgt im luftverdünnten Raume, und nach beendeter Oxydation werden die letzten Reste der in der Kolbenflüssigkeit gelösten Kohlensäure entfernt, indem man etwas Wasserstoffsuperoxyd in den Kolben einfliessen lässt.

Hempel untersuchte zunächst, in wie weit die schon von Wiborgh und Anderen beobachtete Thatsache, dass sich bei der Behandlung des Eisens mit Kupfervitriollösung immer eine geringe Menge Kohlenwasserstoff entwickelt, die Bestimmungen beeinflusst. Der Verfasser arbeitete genau nach der Vorschrift von Lunge und Marchlewski und prüfte nach Beendigung eines jeden Versuchs den Gasrest, welcher bei der Behandlung mit Aetzalkali unabsorbirt zurückblieb, auf einen Gehalt an Kohlenwasserstoffen oder Kohlenoxydgas. Der Gasrest wurde zu diesem Zwecke in einer Explosionspipette mit Luft und reinem Wasserstoffgas gemischt und verbrannt. Hierbei bildete sich stets noch eine bestimmbare Menge Kohlensäure.

Die Bildung von Kohlenwasserstoffen, welche somit eine nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle der Methode bedingt, wird nun nach Hempel vollständig vermieden, wenn man das Eisen direct in Chromsäure und Schwefelsäure unter Zusatz von Quecksilber löst.

Der von Hempel benutzte Apparat besteht aus der Gasbürette I, dem Auflösungskolben II und der Gaspipette (siehe Fig. 28, Seite 214 und Fig. 29, Seite 215).

Die Gasbürette ist so eingerichtet, dass bei der Handhabung des Apparates sich alle Volumina selbstthätig auf 0° C. und 760 *mm* Barometerstand reduciren [2]). Die Messungen werden über Quecksilber ausgeführt.

Die Bürette besteht aus dem Messrohr A, dem Correctionsrohr B und dem Manometerrohr F. Bürette und Correctionsrohr stecken in dem weiten mit Wasser gefüllten Glasmantelrohr C und werden von dem starken eisernen Fuss E getragen. Die Bürette A fasst etwa 150 *cc*, der obere Theil derselben ist wesentlich erweitert; der untere ist in

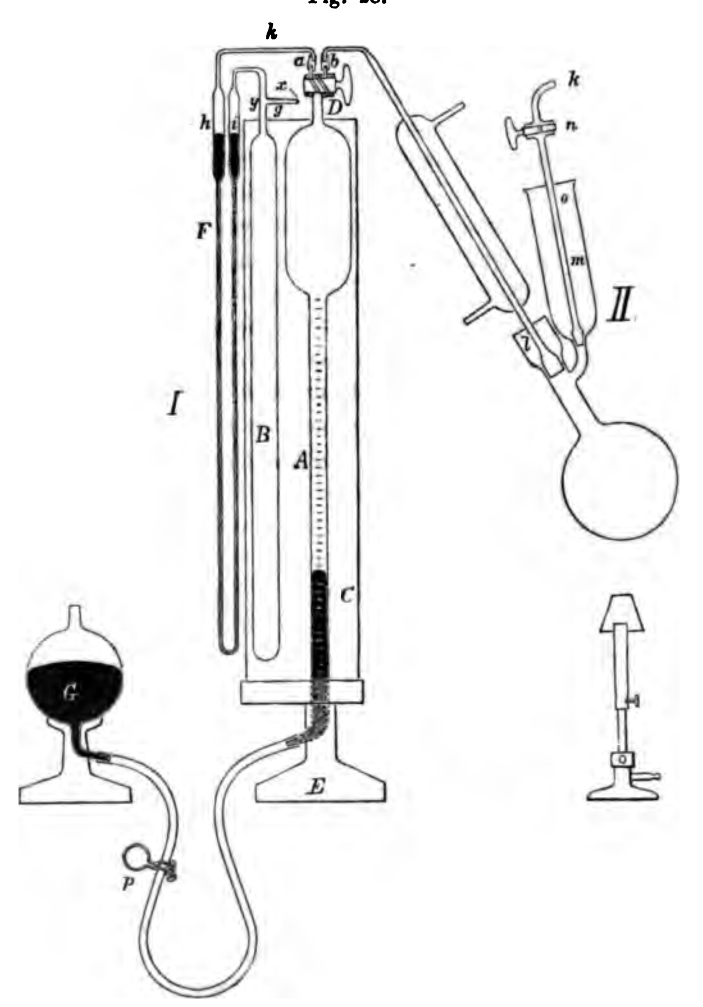
---

[1]) Diese Zeitschrift **32**, 579.

[2]) W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 1890, S. 29.

Zehntelcubikcentimeter getheilt. Bei D ist dieselbe durch einen Greiner Friedrichs'schen doppelt gebohrten Glashahn geschlossen, welche gestattet, das Innere des Messrohres mit der Ansatzcapillare a oder b i

Fig. 28.



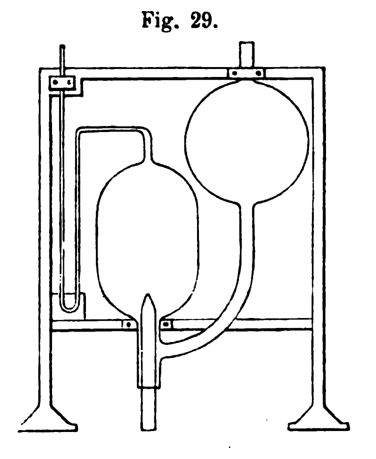
Verbindung zu bringen. Das Correctionsrohr B bildet mit dem Manometerrohr F ein Stück; es ist ein einfaches, unten zugeschmolzene Glasrohr und hat bei g eine Ansatzcapillare. Das Manometerrohr is eine U-förmige Glasröhre, welche bei h und i sich etwas erweitert

ttelst der Capillare k ist es durch ein Gummistück mit dem Messrohr ·bunden.

Um den Apparat für den Gebrauch herzurichten, saugt man durch : Capillare etwas destillirtes Wasser in das Correctionsrohr B und feuchtet die Wände der Bürette A. Man füllt ferner die Niveaukugel mit Quecksilber und treibt durch Heben derselben so viel Quecksilber das Manometerrohr, dass dasselbe den Raum zwischen den beiden ırken bei h und i ausfüllt.

Der Auflösungskolben II hat einen seitlich angeschmolzenen Rohrsatz, in welchen eine durch einen Hahn verschliessbare Ventilröhre sst. Ein Liebig'scher Kühler kann mittelst eines Glockenschliffes sdicht mit dem Kolben verbunden rden. Der Kolben fasst etwa 200 *cc*. e Gaspipette Fig. 29 ist eine gewöhnhe Pipette für feste und flüssige Ab·ptionsmittel, welche mit einer Aetzlilösung (100 *g* Aetzkali auf 200 *g* asser) gefüllt wird.

Fig. 29.



Zur Herstellung der Chromsäure·ung benutzt man nach Hempel am sten selbst bereitete Chromsäure, da Glasstöpsel der Aufbewahrungsgefässe r Fabrikanten gewöhnlich mit Paraffin ergossen werden und man nie sicher , dass nicht zufällig Staub von orga·chen Substanzen in das Präparat hineingekommen ist. 100 *g* Chromıre werden in 300 *g* Wasser und 30 *g* Schwefelsäure von 1,704 speci·hem Gewicht gelöst. Das specifische Gewicht der so dargestellten sung soll 1,2 sein. Ist es höher, so enthält dieselbe zu viel Chromıre, was zu unbequemer Sauerstoffentwickelung beim Lösen des Eisens ranlassung gibt.

Die zu verwendende Schwefelsäure soll ein specifisches Gewicht von 704 bei 16° C. haben, entsprechend etwa 78 % H_2SO_4. Zur Her·llung derselben mischt man 1000 *cc* höchst concentrirte Schwefelsäure ieselbe braucht nicht chemisch rein zu sein) mit 500 *cc* Wasser und *g* Chromsäure. Diese Mischung wird vor der Verwendung eine unde lang zum Kochen erhitzt und hierauf durch Einblasen von Luft ı gelöster Kohlensäure befreit. Da bei dieser Behandlung die Säure

concentrirter wird, muss dieselbe durch Zufügen von Wasser wieder auf die ursprüngliche Concentration gebracht werden [1]).

Bei Ausführung einer Bestimmung bringt man in den Auflösungskolben 0,5 *g* Eisen (in Form von Bohrspänen oder als feines Pulver) und mit einer kleinen Pipette 2,3 *g* Quecksilber. Der Apparat wird hierauf in der aus der Fig. 28 ersichtlichen Weise zusammengestellt und, nachdem das Messrohr vollständig mit Quecksilber gefüllt ist, der Kolben bei geschlossenem Hahne D von k aus mittelst einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe luftleer gepumpt. Um sicher zu sein, dass der Apparat ganz luftdicht zusammengesetzt ist, bringt man in den Glockenverschluss l etwas Wasser, in das Ansatzrohr m 30 *cc* Chromsäurelösung. Hierauf wird Hahn n geschlossen, durch vorsichtiges Heben des Ventilrohres o der Eintritt der 30 *cc* Chromsäurelösung in den Kolben bewirkt und sofort mit einer ganz kleinen Flamme auf Siedetemperatur erwärmt, nachdem vorher der Kühler in Thätigkeit gesetzt worden ist. Das Sieden erfolgt wegen der Luftverdünnung mit grösster Leichtigkeit und wird während 30 Minuten unterhalten. Nach dieser Zeit führt man durch das Ansatzrohr m 120 *cc* der Schwefelsäure ein und erhält die Flüssigkeit wiederum 30 Minuten im Sieden.

Die Verbindung des Auflösungskolbens mit der Bürette stellt man durch Oeffnen des Hahnes D erst dann her, nachdem sich aus dem Eisen so viel Kohlensäure entwickelt hat, dass ein Uebertritt von Quecksilber aus der Bürette, bewirkt durch die Luftverdünnung im Auflösungskolben, nicht mehr stattfinden kann. Es ist dies gewöhnlich nach dem Zubringen der Schwefelsäure der Fall.

Während sich im Anfang nur Kohlensäure entwickelt, findet entsprechend der Steigerung der Temperatur gegen Ende eine ziemlich lebhafte Sauerstoffentwickelung statt.

Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird die Flamme entfernt, das Ansatzrohr m mit destillirtem Wasser gefüllt und nun durch sehr vorsichtiges Oeffnen des Ventilrohres o so viel Wasser in den Kolben eintreten gelassen, bis das gesammte Gas in das Messrohr getrieben ist, wobei jedoch keine Flüssigkeit in das Rohr gelangen darf. Sollte das entwickelte Gas das Messrohr nicht bis in den graduirten Theil anfüllen, so lässt man noch so viel Luft eintreten, bis dieses der Fall ist.

---

1) Schwankungen von 1 bis 2 % sind ohne Belang.

Gasvolumen wird hierauf gemessen, die Kohlensäure mit Hülfe ipette absorbirt und das rückständige Gasvolumen bestimmt.

Methode von Hempel liefert nach den mitgetheilten Beleg- sehr genaue Resultate; dieselbe ist sehr rasch ausführbar, doch den Nachtheil, dass die anzuwendende Substanzmenge 0,5 *g* ırschreiten darf.

Stelle des von Hempel benutzten Messapparates kann auch eine :he Gasbürette oder ein Nitrometer in Anwendung gebracht Ebenso ist es möglich, den Messapparat ganz zu umgehen und nsäure auf gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen, nur muss ı Falle eine grössere Substanzmenge in Arbeit genommen werden.

npel empfiehlt auf Grund seiner Versuche neben der eben be- en Methode am meisten die Methode von Pearse und Mc. (Kupferchlorid-Chlorammoniummethode unter Verbrennung des ffs nach Ullgren), die Methode von Weyl (Lösen des Eisens es galvanischen Stromes) und die Chlormethode von Berzelius hler.

erwähnten vier Methoden, sowie ferner die Methode von öm ergaben durchaus sichere Resultate, wie die in folgender ;egebene Zusammenstellung zeigt:

Methode	Graues Gusseisen Procente Kohlenstoff		Flussstahl Procente Kohlenstoff
elius, Pearse, ;ath und Ullgren	3,36 3,39		0,93 0,96
Weyl	3,42		1,00 0,95
elius-Wöhler	3,36 3,21		0,95 0,95
Särnström	3,42 3,38		0.97 0,95
Hempel hlensäure gemessen	3,40	von der Oberfläche des Eisenstücks	0,93 0,92 0,95
	3,20 3,24 3,26	aus dem Innern des Eisenstücks	0,94 0,92 0,93
;wichtsanalytisch			1,06 0,95

Eine Abänderung der gasvolumetrischen Methode hat weiter C. Reinhardt[1]) vorgeschlagen. Als Vorzug dieser Methode ist zu bezeichnen, dass sämmtlicher Kohlenstoff vollständig zu Kohlensäure verbrannt wird. Nach der Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure wird zunächst die gebildete Kohlensäure durch Absorption in dem Apparate bestimmt, alsdann wird der verbleibende Gasrest in eine Verbrennungspipette übergeführt, die unvollständig oxydirten Kohlenstoffverbindungen mittelst einer elektrisch glühenden Palladiumdrahtspirale zu Kohlensäure verbrannt und die letztere wiederum bestimmt.

Nach einer späteren Mittheilung von Reinhardt[2]) hält es derselbe für zweckmässiger, an Stelle der elektrischen Verbrennung, die Gase, bevor dieselben in den Messapparat eintreten, über glühenden Platinasbest oder besser Platinbimsstein zu leiten.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl, welche auf der directen Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrome beruht, hat R. Lorenz[3]) vorgeschlagen. Während auf diesem Wege nach den bisher bekannten Methoden eine vollständige Verbrennung des Eisens nicht oder nur sehr schwer erreicht werden konnte, gelingt dies nach Lorenz leicht, wenn man das Eisen in einer Porzellanröhre im Sauerstoffstrome bis zur Weissgluth erhitzt. Der Kohlenstoff verbrennt hierbei vollständig, ein Theil desselben jedoch nur zu Kohlenoxyd; es muss daher zwischen der Porzellanröhre und den Absorptionsapparaten ein Verbrennungsofen eingeschaltet werden, in welchem sich ein mit Kupferoxyd beschicktes Rohr befindet.

Zur Ausführung der Methode ist ein Verbrennungsofen erforderlich, welcher eine Erhitzung von Porzellanröhren auf sehr hohe Temperaturen gestattet und eine genaue Regulirung der Temperatur an verschiedenen Stellen des Glührohres ermöglicht.

Der in Fig. 30 (Seite 219) abgebildete Ofen ist nach Art eines Glaser'schen Verbrennungsofens gebaut; derselbe besteht aus zwei Seitenwänden, welche durch Eisenstangen verbunden sind, unten aber (hinten) auf dem Boden stehen und (vornen) auf dem Gaszuleitungsrohre aufgeschraubt sind. Dieses Grundgestell dient in seinem unteren Theile als Träger des Brennersystems. Oben befinden sich die beiden brücken-

---

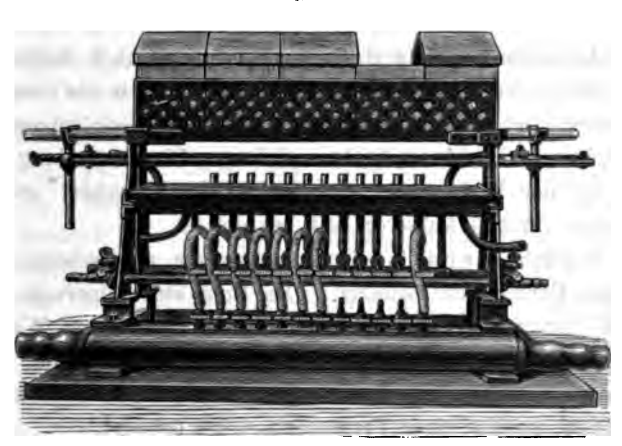
1) Stahl und Eisen **12**, 648.
2) Daselbst **12**, 1040.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 395 und 411.

artigen Muffelträger, welche parallel zu sich selbst verschoben werden können.

Zur Verwendung kommen Seitenmuffeln und Deckmuffeln; erstere werden in den Muffelträgern aufgestellt und die Deckmuffeln aufgelegt. Die Seitenmuffeln bestehen aus massiven, geradwandigen Klötzen, 10 *cm* lang, 10 *cm* hoch und 5 *cm* dick. Die Deckmuffeln sind an der Unterseite gerade, oben beiderseits abgeschrägt und in der Mitte mit Löchern versehen.

Das aus 12 Flammen bestehende Brennersystem kann höher oder tiefer gestellt werden. Die Brenner selbst sind auf das Luftzuführungsrohr aufgeschraubt. Jeder Brenner ist nach Art eines Gasgebläsebrenners

Fig. 30.



construirt. Die äussere Hülle dient der Zufuhr des Leuchtgases, welches durch einen seitlichen Fortsatz zugeleitet wird. Auf dem grossen Gaszuleitungsrohre sind eine Reihe von Gashähnen befestigt; dieselben werden durch Kautschukschläuche mit den Brennerfortsätzen verbunden. In der Mitte jedes Brenners befindet sich ein dünnes Messingrohr, welches etwas kürzer ist als dieser und mit Hülfe dreier Stellschrauben sehr genau centrisch eingestellt werden kann. Diesem Rohre entströmt die Pressluft. Unten endigt das Luftröhrchen in dem massiven Brennerfuss, und es befindet sich hier ein sehr langstielig gebauter und bequem zu erreichender Hahn, welcher die Luftzufuhr regelt.

Das Porzellanrohr ruht auf zwei verschiebbaren Klammern, die sich auf den schon erwähnten Eisenstangen befinden, durch welche die

beiden Seitenwände des Gestells mit einander verbunden sind. Mit Hülfe der Klammern kann das Glührohr in dem Feuerraum gehoben und gesenkt werden.

Um die Kautschukschläuche, die Brenner und die Lufthähne vor Hitze zu schützen, sind an beiden Seiten des Ofens breite, mit Asbestpappe bekleidete, Kupferblechkästen angebracht, durch welche Kühlwasser fliesst.

Um den Ofen für hohe Temperaturen in Betrieb zu setzen, gebraucht man Flammen, die im leuchtenden, nicht angeblasenen Zustande eine Höhe von etwa 60 bis 70 *cm* haben und etwa 30 *cm* messen, wenn sie niedergeblasen sind. Mit comprimirter Luft von etwa $^3/_4$ Atmosphären Ueberdruck erreicht man innerhalb 5 Minuten Weissgluth und kann dieselbe leicht bis zum Erweichungspunkte des Porzellans steigern.[1])

Bei Anwendung der Methode verfährt man nach folgender Vorschrift: 2 bis 4 *g* der zu untersuchenden Probe werden in ein etwa 15 *mm*[2]) langes Porzellanschiffchen ausgebreitet und mit feinkörnigem, vorher umgeschmolzenem Bleichromat überschichtet. Die Anwendung des Bleichromats ist der Verbrennung des Stahls ohne Zuschlag vorzuziehen, da diese dann in viel kürzerer Zeit beendet ist.

Das Schiffchen wird in ein Porzellanrohr eingeschoben, welches sich in dem Gebläseofen befindet. Das Rohr steht einerseits mit dem Luft- und Sauerstoffgasometer und den dazu gehörigen Wasch- und Trockenapparaten in Verbindung, andererseits mittelst einer Glasröhre mit einem zweiten Porzellanrohre, das mit Kupferoxyd beschickt ist und sich in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen befindet.

An dem Ende des Kupferoxydrohres befindet sich eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche, welche aus einem Stück geblasen ist. Alle Verbindungen können mit Gummistopfen hergestellt werden, auch diejenigen an dem Glührohre. Zur Sicherung der letzteren ist es nothwendig über den beiden Enden des Rohres kleine Bleischlangenkühler anzubringen[3]).

---

1) Die Firma C. Gerhardt (Marquart's Lager chemischer Utensilien), Bonn, hat die Ausführung dieses Ofens übernommen.

2) 15 *mm* entsprechend der Angabe des Originals, muss wohl 15 *cm* heissen. Hz. u. W.

3) Diese stellt man her, indem man das Rohr mit Stücken einer Asbestrinne als Hohlcylinder umgibt und nun mit einem dünnen Bleirohr umwindet.

Wenn der Apparat so weit hergerichtet ist, wärmt man das Kupfer-
'drohr an und erhitzt es zum Glühen. Zu gleicher Zeit leitet man
ckne Luft durch das Ganze, so dass alle etwa vorhandene Kohlen-
re ausgetrieben wird. Man schaltet jetzt an die grosse Waschflasche
en kleineren Waschapparat, der ebenfalls mit concentrirter Schwefel-
re gefüllt ist oder aber ein Rohr mit Phosphorsäureanhydrid. Es
gen nun zwei gewogene, mit Glashähnen versehene Natronkalkröhr-
n und endlich ein mit Natronkalk gefülltes Schutzrohr.

Während man die Gashähne unter dem Glührohre öffnet und das-
e in der russenden Flamme anwärmt, setzt man die Schlangenkühler
l die an dem Ofen angebrachten grossen Blechkühler in Thätigkeit und
et zunächst in ganz langsamem Strome Sauerstoff durch den Apparat.
ch etwa 5 Minuten schraubt man die Flammen hoch, lässt den Luft-
ck auf etwa $^{3}/_{4}$ Atmosphäre steigen, öffnet die Lufthähne und bläst
Flammen erst schwach, dann mit vollem Drucke nieder.

Die Porzellanröhre, welche man verwendet, ist 70 *cm* lang, bei
em Durchmesser von 16 *mm* mit 14 *mm* im Lichten und aussen und
en glasirt. Man erhitzt dieselbe auf 30 *cm* Länge, wozu 9 bis 10
ammen genügen. Das Porzellanrohr muss sich ziemlich nahe unter
n Deckmuffeln und in richtiger Flammenhöhe befinden. An jeder
ite der in Betrieb befindlichen Gasflammen öffnet man noch einen
ifthahn, wodurch das Gesammtfeuer eine conische Form erhält und
rmieden wird, dass die Flamme zu sehr gegen die Asbestschirme schlägt,
it welchen das Porzellanrohr beiderseits umgeben wird.

Bei richtiger Regelung des Feuers wird nach 5 Minuten Weissgluth
reicht. Schon früher beginnt in dem Rohre eine heftige Reaction,
elche sich durch lebhafte Sauerstoffabsorption kundgibt, so dass es
thwendig wird, den Sauerstoffstrom mit mindestens 4 Blasen in der
cunde gehen zu lassen. Sobald vorn die Gasentwickelung beginnt,
hraubt man den Sauerstoffhahn wieder zurück, damit die Kohlensäure
cht allzu rasch durch die Absorptionsapparate getrieben wird. Nach
wa 10 Minuten gehen die Gasblasen in den Trockenapparaten vor
d hinter den Porzellanröhren gleich schnell und die Operation ist be-
det. Man schraubt die Flammen kleiner, vermindert den Luftdruck
d lässt das Rohr in russender Flamme erkalten. Zum Schluss leitet
n Luft durch den Apparat, bis aller Sauerstoff verdrängt ist. Die
sammtdauer der Operation erfordert 30, höchstens 40 Minuten.

Nach den von Lorenz mitgetheilten Beleganalysen lieferte die Methode bei der Analyse verschiedener Stahlsorten sehr gut übereinstimmende Resultate und im allgemeinen höhere Werthe als die bisher üblichen Methoden. Auch bei der Analyse sonstiger Hüttenproducte, wie Wolframstahl, Chromstahl, Ferrochrom und Ferromangan bewährte sich das Verfahren.

Lorenz bezeichnet die Methode als fehlerfrei und empfiehlt dieselbe namentlich als geeignet, um die Genauigkeit der in der Technik üblichen Bestimmungsweisen zu controliren.

Man unterschied früher im Eisen allgemein nur zwei Kohlenstoffformen, Graphit und gebundenen oder amorphen Kohlenstoff. Diese Bezeichnungen sind bis zum heutigen Tage beibehalten, obschon seit längerer Zeit bekannt ist, dass im Eisen nicht nur diese beiden, sondern noch mehrere Kohlenstoffformen vorhanden sind. Nach A. Ledebur's[1]) Vorschlag unterscheidet man vier Formen, nämlich Härtungskohle, Carbidkohle, graphitische Temperkohle und Graphit.

Die Härtungskohle ist dadurch charakterisirt, dass sie beim Behandeln des Eisens mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur als stark riechendes Kohlenwasserstoffgas entweicht. Bei der Behandlung mit kalter Salpetersäure verbleibt zunächst ein tiefschwarzer Rückstand, welcher sich beim Schütteln alsbald ohne sichtliche Gasentwickelung löst und beim Erhitzen der Lösung auf 100° C. allmählich gasförmig entweicht unter Hellerwerden der Lösung. Diese Härtungskohle findet sich in den meisten Eisensorten, in Spuren wohl in jeder, ist in dem erkalteten Eisen mit dessen Hauptmasse legirt und tritt besonders im gehärteten Stahl hervor, indem rasch erkaltetes Eisen eine grössere Menge davon enthält, als langsam erkaltetes. Auch wächst der Gehalt daran mit der Höhe des Gesammtkohlenstoffs bei langsamer Abkühlung, weshalb weisses Eisen und harter Stahl, auch wenn ihre Abkühlung nicht beschleunigt wird, stets reichliche Mengen davon enthalten, während kohlenstoffarmes Schmiedeeisen fast frei davon zu sein pflegt. Quantitativ lässt sich die Härtungskohle vorläufig nur dadurch bestimmen, dass man vom Gesammtkohlenstoff den Gehalt des in anderen Formen vorhandenen Kohlenstoffs abzieht.

Die gewöhnliche Carbidkohle oder Cementkohle bleibt beim Auflösen des Eisens in stark verdünnter Schwefel- oder Salzsäure

[1]) Stahl und Eisen 8, 742; Berg- u. Hüttenm.Zeitung 47, 448.

i gewöhnlicher Temperatur in Verbindung mit der 13 bis 16fachen
enge Eisen als graue oder graubraune, nach dem Trocknen leicht ent-
ndliche Masse zurück; in heisser concentrirter Säure löst sich das
sen des Carbides und Kohlenwasserstoff entweicht. Beim Lösen des
sprünglichen Eisens in kalter Salpetersäure von 1,2 specifischem Ge-
cht bleibt ein flockiger, brauner Körper zurück, welcher beim Erhitzen
: Lösung braun färbt und bei anhaltendem Kochen, zum Unterschiede
1 Härtungskohle, sich nur wenig verringert.

Nach C. G. Müller[1]) lässt sich die in fast allen Eisensorten vor-
mmende Carbidkohle dadurch quantitativ bestimmen, dass man eine
gewogene Menge Eisen bei Luftabschluss während mehrerer Tage mit
lter, stark verdünnter Schwefelsäure (auf jedes Gramm Eisen 20 *cc*
procentiger Säure) behandelt, den auf einem Asbestfilter gesammelten
ickstand mit Wasser, dann mit Aether und Alkohol und wiederum mit
asser oder auch mit letzterem allein auswäscht und den Kohlenstoff
rch Verbrennung bestimmt. Nach Abzug des in einer besonderen Probe
stimmten Gehaltes an Graphit und graphitischer Temperkohle ergibt
h die Menge der Carbidkohle.

Die Carbidkohle ist ein Bestandtheil einer verhältnissmässig kohlen-
ffreichen Kohlenstoffeisenverbindung, welche sich nach Osmond[2])
im allmählichen Abkühlen bei einer Temperatur von 600—700° C.
n der die Härtungskohle enthaltenden Hauptmasse des Eisens sondert und
ren Zusammensetzung nach Müller[3]) und Abel[4]) der Formel Fe_3C
tspricht[5]). Die durch eine Art Saigerung entstandene Carbidkohle
gt sich nach Wedding und Müller als körnerartige Einbettung,
ch Osmond und Werth als ein durch die Hauptmasse sich durch-
hendes Netzwerk. Je grössere Mengen des Carbides bei der Ab-
hlung des Eisens gebildet werden, desto kohlenstoffärmer wird die
auptmasse und desto weicher und geschmeidiger das Eisen. Je lang-
mer die Abkühlung, desto reichlicher scheidet sich Carbid aus und
esto geringer ist die Menge der zurückbleibenden Härtungskohle. Eine

---

1) Stahl und Eisen 8, 292.
2) Daselbst 7, 448.
3) Daselbst 8, 292.
4) Daselbst 8, 373.
5) Das aus manganhaltigem Eisen abgeschiedene Carbid enthält nach Ledebur (Stahl und Eisen 11, 297) auch beträchtliche Mengen von Mangan.

mechanische Bearbeitung des Eisens ist ohne Einfluss auf das Verhältniss beider Kohlearten.

Die graphitische Temperkohle entsteht bei tagelangem Glühen des Eisens aus der vorher anwesenden Härtungs- beziehungsweise Carbidkohle und unterscheidet sich von letzterer dadurch, dass sie durch kochende Säuren weder gelöst, noch verflüchtigt wird und sich gegen dieselben wie Graphit verhält. Da es vorläufig kein Mittel gibt, sie gesondert vom Graphit zu bestimmen, so ist sie bisher stets, wo man sie beobachtete, mit Graphit bezeichnet. Beide weichen jedoch nach Forquignon[1]) in ihrem Verhalten darin ab, dass Temperkohle beim Glühen des Eisens unter oxydirenden Einflüssen bei hoher Temperatur sich aus ersterem entfernen lässt, während Graphit fast ganz unbeeinflusst bleibt. Auch ist die Temperkohle vollständig amorph, tiefschwarz und glanzlos, Graphit blättrig-krystallinisch, mit mattem Glanz. Die Temperkohle tritt deutlich und in reichlichen Mengen im weissen manganarmen Roheisen nach mehrtägigem Glühen auf und entsteht auch unter gewissen Umständen beim Glühfrischen (Glühen weissen Roheisens in Eisenerzen) oft in beträchtlicher Menge. Kleine Mengen davon finden sich häufig neben reichlicher Carbidkohle im ungehärteten Stahl, verhältnissmässig wenig im rohen Cementstahl.

Der Graphit ist, wie Carbid- und Temperkohle, das Erzeugniss eines Zerfallens, einer Saigerung der im flüssigen Zustande des Eisens vorhandenen Eisenkohlenstofflegirung. Während aber jene Kohlenstoffformen im erstarrten Eisen sich bilden, so entsteht Graphit nur während des Ueberganges des flüssigen in festes Eisen. Sein Entstehen wird durch die Anwesenheit von Silicium neben einer bestimmten Menge Kohlenstoff im Eisen begünstigt. Durch rasche Abkühlung wird die Graphitbildung geschmälert, weshalb graues und halbirtes Eisen mehr Graphit enthalten, als alle anderen Eisenarten.

---

[1]) Stahl und Eisen 6, 380 und 383.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **P. Dobriner.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Als Reagens auf einwerthige Alkohole empfiehlt Béla von
to [1]), da die Schönn'sche [2]) Reaction wie Tumsky [3]) angibt und
Verfasser bestätigt, nur bei absolutem Alkohol eintritt und die
:tionen von Lieben [4]) und von Landwehr [5]) nicht speciell Alko-
, sondern auch andere Körper anzeigen, eine Lösung von circa 0,5 *g*
ıylviolett in 1000 *cc* Wasser. Zur Prüfung fügt man 1 — 2 *cc*
:r Lösung zu der zu untersuchenden Flüssigkeit, setzt $^1/_2$ — 1 *cc*
r Alkalipolysulfidlösung hinzu und schüttelt gut um. Bei Gegenwart
einwerthigen Alkoholen wird die Flüssigkeit kirschroth bis violett-
gefärbt und bleibt vollkommen klar. Die Färbungen erleiden bei
:erem Stehen Veränderungen. Die Reaction gelingt am besten bei
vendung etwas grösserer Substanzmengen. Sie ist nicht sehr em-
dlich, dagegen charakteristisch.

Sind keine einwerthigen Alkohole zugegen, so nimmt die Lösung
: grünlichblaue Farbe an, aus der nach einiger Zeit röthlichviolette
cken sich abscheiden, während die Flüssigkeit gelb wird.

Zwei- und mehrwerthige Alkohole, Kohlenhydrate, Säuren, aroma-
he Verbindungen, Phenole etc. geben diese Reaction nicht.

Der Verfasser führte mit nachstehenden Verbindungen die Prüfung
Anscheinend ist die Reaction der Gruppe $\equiv$ COH eigenthümlich.

Methylalkohol, CH_3OH, ... kirschroth
Aethylalkohol, CH_3CH_2OH, ... kirschroth
Norm. Propylalkohol, $CH_3CH_2CH_2OH$, ... kirschroth
Iso-Propylalkohol, $(CH_3)_2 = CH\,OH$, ... kirschroth
Tertiärer Butylalkohol, $(CH_3)_3\,C\,OH$, ... violettroth
Isobutylalkohol, $(CH_3)_2CH\,CH_2OH$, ... violettroth
Isobutylcarbinol, $(CH_3)_2 = CH\,CH_2CHOH$, ... violettroth
Allylalkohol, $CH_2 — CH\,CH_2\,OH$, ... violettroth.

---

[1]) Chemiker-Zeitung **17**, 611.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **8**, 380.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 576.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **9**, 265.
[5]) Vergl. diese Zeitschrift **26**, 640.

Vergleichende Studien über die drei isomeren Nitrobenzoësäuren hat Oechsner de Coninck [1]) veröffentlicht. Der Verfasser bestimmte zunächst die Menge der Säuren, die innerhalb 2 Stunden in 10 *cc* Wasser zur Lösung gelangen. Es werden gelöst bei einer Temperatur von

7,1 ° C.	Orthonitrobenzoësäure	0,0518 *g*
9,3 ° «	« «	0,0528 «
11,2 ° «	« «	0,0533 «
11,9 ° «	Metanitrobenzoësäure	0,0268 «
12,2 ° «	Paranitrobenzoësäure	0,0024 «

Die Paraverbindung ist demnach am wenigsten löslich.

In gleicher Weise wie bei den Amidobenzoësäuren [2]) studirte der Verfasser den Einfluss von Agentien auf die 3 Nitrobenzoësäuren.

Reagens: concentrirte Schwefelsäure. Erhitzt man einige Centigramme des Orthoderivates mit 2 *cc* concentrirter Schwefelsäure, so tritt bald Verkohlung ein. Die Meta- und Paraverbindungen, mit 4 *cc* Schwefelsäure erhitzt, geben dagegen eine klare Lösung, die anfangs ungefärbt bleibt, sich aber dann schwärzt.

Gegen Schwefelsäure sind demnach die Meta- und Paraverbindung stabiler als die Orthoverbindung. Das gleiche Verhalten zeigen auch die Amidobenzoësäuren.

Reagens: concentrirte reine Salpetersäure. Erhitzt man die drei Säuren mit 2 — 3 *cc* concentrirter Salpetersäure, so löst sich das Orthoderivat vollkommen und ohne Färbung. Die Metaverbindung löst sich mit gelblicher Farbe; die Paraverbindung löst sich nur zum Theil, die Lösung ist schwach gelb gefärbt.

In diesem Falle nähert sich in ihrem Verhalten die Meta- der Orthosäure.

Das Verhalten der drei Nitrobenzoësäuren zu concentrirter Salpetersäure ist ganz verschieden von dem der entsprechenden Amidoverbindungen, welche sich alle drei mit granatrother Farbe lösen.

Reagens: rauchende Salpetersäure. Dieses Agens wirkt ähnlich wie die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure. In der Hitze jedoch werden alle drei Isomeren gelöst.

Zur Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen, insbesondere aldehyd- und ketonartiger Zucker. Zum Nachweis von Aldehyden bedient man sich bekanntlich mit schwefliger Säure entfärbter Rosanilin-

1) Comptes rendus **118**, 1104.

2) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 569; **32**, 233.

lösungen. [1]) Die Färbung tritt beim Zusatz von Aldehyden wieder auf. Diese Reaction sollte auch nach einigen Angaben für die Ketone eigenthümlich sein.

A. Villiers und M. Fayolle [2]) haben nun gefunden, dass absolut reines Aceton die Reaction nicht liefert. Das reine Aceton des Handels ruft zwar auch in entfärbter Rosanilinlösung wieder die rothe Farbe hervor, doch schreiben die Verfasser dieses Verhalten dem Vorhandensein von geringen Mengen einer mit den ersten Antheilen flüchtigen Substanz zu. Nach deren theilweiser Eliminirung verliert auch das reine Aceton des Handels fast die Fähigkeit das Reagens zu röthen.

Die Verfasser glauben, dass das beim Aceton nachgewiesene Verhalten vielleicht für die Ketone allgemein gültig sei. Das Reagens würde alsdann die Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen gestatten. Jedoch bedarf es zur Feststellung dieser Thatsache erst der Untersuchung einer grossen Anzahl von Ketonen.

Für das Methylaethylketon haben die Verfasser die Annahme bestätigt gefunden. Auf jeden Fall lässt sich vermittelst durch schweflige Säure entfärbter Rosanilinlösung die Reinheit von Aceton nachweisen.

Um die Empfindlichkeit des Reagens zu erhöhen, vermeiden die Verfasser einen Ueberschuss von schwefliger Säure. Die vollkommene Entfärbung tritt zwar erst nach Verlauf eines Tages ein; aber alsdann genügen minimale Spuren von Aldehyden, um die Färbung wieder hervorzurufen. Die Prüfungen führt man am besten in geschlossenen Gefässen aus, da das Reagens sich auch bei längerem Stehen an der Luft röthet.

Auf diese Weise konnten die Verfasser auch die Unterscheidung aldehyd- und ketonartiger Zucker bewirken. Traubenzucker, Invertzucker und Galaktose färben das Reagens ebenso wie die Aldehyde; das gleiche Verhalten zeigen die reducirenden Dextrine. Dagegen zeigen Lävulose und Sorbin das entgegengesetzte Verhalten. Die Gegenwart von Säuren stört die Reaction mit den aldehydartigen Zuckern. Man operirt deshalb zweckmässig mit etwas concentrirteren neutralen Zuckerlösungen. Auf 10—12 *cc* des nach obiger Angabe dargestellten Reagens wendet man etwa 1 *g* Zucker an. Die zu prüfenden Zucker müssen sorgfältig rein dargestellte Präparate sein. Das Reagens ist hiernach ein Kriterium für die Reinheit ketonartiger Zucker, respective gestattet es die Abwesenheit aldehydartiger Zucker zu constatiren.

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 259.
[2]) Comptes rendus **119**, 75.

Rohrzucker, Maltose und Laktose liefern zunächst keine Färbungen. Nach einigen Tagen beginnen die Lösungen sich zu färben; nach Angabe der Verfasser ein Beweis dafür, dass durch die Einwirkung des Wassers diese Zuckerarten in geringem Maasse invertirt worden, wobei aldehydartige Zucker entstehen.

Zur Unterscheidung von α- und β-Naphtol empfiehlt Aymonier[1]) eine Lösung von 1 *g* saurem chromsauren Kali und 1 *g* Salpetersäure in 100 *cc* destillirtem Wasser. Lässt man von dieser Lösung einige Tropfen in eine wässrige oder verdünnte alkoholische Lösung der Naphtole einfliessen, so entsteht bei Anwesenheit von α-Naphtol ein schwarzer Niederschlag. Diese Erscheinung tritt nicht auf, wenn β-Naphtol, Salol, Benzonaphtol, Naphtalin, Thymol etc. zugegen sind.

Zum Nachweis des Hydroxylamins versetzt A. Angeli[2]) die neutrale Lösung mit Nitroprussidnatrium und macht mit Natronlauge stark alkalisch. Beim Erwärmen der Lösung entsteht sofort eine schöne fuchsinrothe Färbung. Die Reaction ist sehr empfindlich, die Anwesenheit eines Ueberschusses an Ammonsalzen beeinträchtigt dieselbe.

Hydrazin und andere anorganische reducirende Substanzen geben obige Reaction nicht. Phenylhydrazin erzeugt in der Kälte eine Rothfärbung, die beim Erwärmen wieder verschwindet.

Ueber die Unterschiede im Verhalten der Gerbstoffe zu Reagentien hat R. Procter[3]) Mittheilungen gemacht.

Auf Grund der Verschiedenheiten lässt sich ein systematischer Gang zur Erkennung der einzelnen Gerbstoffe aufstellen, den der Verfasser in Tabellen zusammenfasste.

Procter theilt die Gerbstoffe in folgende Klassen ein:

Klasse 1. Gerbstoffe, die dem Brenzkatechin verwandt sind.
« 2. « von gemischter oder unbekannter Abstammung.
« 3. « die sich von Pyrogallol ableiten.
« 4. « die Ellagengerbsäure enthalten.

Als Reagentien dienen folgende Lösungen.

a) Eisenalaun. Einprocentige Lösung, an Stelle des gewöhnlich gebrauchten Eisenchlorids. Von dieser wird nur sehr wenig der stark verdünnten Gerbstofflösung zugefügt; die entstehende Färbung wird sofort beobachtet.

---

1) Repert. Pharm. 1893, 44 durch Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins **47**, 789.
2) Gaz. chimica italiana Gaz. del Farm. **3**, 48 durch Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins **48**, 226.
3) Der Gerber **20**, 170.

b) Bromwasser. Man fügt von diesem so viel zur Gerbstofflösung, bis dieselbe deutlich nach Brom riecht und beobachtet, ob ein Niederschlag entsteht oder nicht.

c) Kupfervitriol. Einprocentige Lösung, die nur in geringem Ueberschuss anzuwenden ist. Man prüft, ob der entstandene Niederschlag auf Zusatz von Ammoniak löslich ist oder nicht.

d) Salpetrige Säure. Zu wenigen Cubikcentimetern der verdünnten Gerbstofflösung bringt man einige Krystalle salpetrigsaures Kali und fügt dann 3 — 5 Tropfen $^{1}/_{10}$-Normalschwefel- oder Salzsäure hinzu. Die Lösung wird alsdann entweder sofort roth und geht dann durch violett langsam in tiefes Indigoblau über, oder es entsteht nur eine gelbe oder braune Färbung oder ein Niederschlag. In den weiter unten angeführten Tabellen ist unter Reaction immer ein derartiger Farbenwechsel zu verstehen.

e) Zinnchlorür und Salzsäure. 10 *cc* einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure fügt man zu 1 *cc* der Gerbstofflösung. Nach 10 Minuten langem Stehen beobachtet man die entstandene Färbung.

f) Hobelspäne und Salzsäure. Reaction auf Phloroglukol. Ein Fichtenholzspan wird mit der Gerbstofflösung und nach dem Trocknen wieder mit concentrirter Salzsäure befeuchtet. Bei Gegenwart von Phloroglukol entsteht sofort eine hellrothe Färbung. Catechu und Gambir geben die Reaction deutlich, einige andere Gerbstoffe schwächer.

g) Schwefligsaures Natron. Zu einigen Tropfen Gerbstofflösung bringt man einen Krystall dieses Salzes. Bei Valonea entsteht sofort eine purpurrothe Färbung.

h) Concentrirte Schwefelsäure. Ein Proberöhrchen wird mit der Gerbstofflösung ausgespült, dann diese ausgegossen, so dass nur ein kleiner Tropfen darin bleibt und vorsichtig die Schwefelsäure unterschichtet. Man beobachtet den farbigen Ring an der Berührungsstelle, mischt und verdünnt mit Wasser.

i) Kalkwasser. Die Reactionen werden am besten in einer Porzellanschale ausgeführt; ein Ueberschuss des Reagens schadet nicht, nur muss man alsdann erst längere Zeit stehen lassen, um die Farbenerscheinungen beobachten zu können.

Die Stärke der Gerbstofflösung sei ungefähr so bemessen, dass 0,6 *g* fester Rückstand in 100 *cc* enthalten sind. Zum Erkennen des zum Gerben verwandten Materials benutzt man die Lösungen, die durch Auslaugen des gegerbten Leders erhalten worden sind.

In den folgenden Tabellen hat Procter seine Beobachtungen aufgeführt.

Tabelle I.
Allgemeine Eintheilung der Gerbstoffe in Klassen.

Bromwasser gibt einen Niederschlag (Klasse 1 und 2)				Bromwasser gibt keinen Niederschlag (Klasse 3)	
mit Eisenalaun grünschwarz (Klasse 1)		mit Eisenalaun blau- oder purpurschwarz (Klasse 2)		mit Eisenalaun blauschwarz	
Kupfersulfat und Ammoniak		Salpetrige Säure		Salpetrige Säure	
Niederschlag in Ammoniak löslich Klasse 1a Tabelle II	Niederschlag in Ammoniak unlöslich Klasse 1b Tabelle III	Keine Reaction Klasse 2a Tabelle IV	Schwache Farbenänderung Klasse 2b Tabelle V	Deutliche Farbenänderung Klasse 3a Tabelle VI	Keine Reaction Klasse 3b Tabelle VII

Tabelle II.

Klasse 1a	Eisenalaun	Salpetrige Säure	Kupfersulfat und Ammoniak	Zinnchlorür	Hobelspan und Salzsäure	Schwefligsaures Natron	Schwefelsäure	Kalkwasser
Catechu, aus dem Holze von Ac. catechu	grünschwarz	keine Reaction	rothviolette Lösung	keine Reaction	tiefrothviolett	etwas röthlich	rothbraune Färbung	rothbrauner Niederschlag
„Thann", Blätterextract, ein Catechuersatz	olivschwarz	„	bräunliche Lösung	„	keine Reaction	keine Reaction	carmoisin, verdünnt fleischroth	kein Niederschlag
Turwarrinde	[illegible]		[illegible]	-	Spur	fleischrothe [illegible]	carmoisinroth	röthlicher [illegible]

						Färbung	fleischroth	
Tengahrinde, Ceriops Candolleana	„	keine Reaction. Niederschlag	„	fleischrothe Färbung	„	fleischrothe Färbung	carmoisinroth	hellrother Niederschlag
Rinde von Acacia leucophlaea	„	keine Reaction	„	„	langsame violette Reaction	„	carmoisin, fleischrothe Lösung	dunkelbrauner Niederschlag
Rinde von Saymida febrifuga	„	„	rothbraune Lösung	„	keine Reaction	„	carmoisinroth	rothbrauner Niederschlag
Rinde von Quercus suber	grünschwarze Färbung	schwache Reaction	braune Lösung	keine Reaction	„	Röthung	carmoisin, verdünnt fleischroth	„
Rinde von Quercus Ilex	„	„	„	„	„	„	„	„
Garouille, Wurzelrinde von Quercus Coccifera	„	Reaction ?	„	„	„	„	„	„
Quercitron, Rinde von Quercus tinctoria	„	schwache Reaction	„	lichtgrün	„	?	„	„
Gambir	tiefgrüne Färbung	keine Reaction	olivgrüne Lösung	gelb	tiefroth-violett	gelb	carmoisin, verdünnt braun	kein Niederschlag
Pruim. Blätter von Osyris compressa	grünschwarz	„	grüne Lösung	keine Reaction	fleischroth	„	„	lichtgelber Niederschlag
Koko Blätter von Celastrus buxifolia	„	„	„	„	keine Reaction	„	dunkelbraun	hellgelber Niederschlag
Lärchenrinde, Larix Europea	grünschwarze Färbung	„	olivgrüne Lösung	fleischrothe Färbung	„	keine Reaction	tiefrothbraun	rothfarbiger Niederschlag
Hemlockrinde, Abies canadensis	olivengrün, röthlicher Niederschlag	„	Lösung von unbestimmter Färbung	„	„	Röthung	carmoisin, verdünnt fleischroth	rothbrauner Niederschlag
Fichtenextract von Abies excelsa	grünschwarz oder braun	„	olivgrüne Lösung	„	„	wird dunkel	tiefrothbraun	brauner Niederschlag

Tabelle III.

Klasse 1b	Eisenalaun	Salpetrige Säure	Kupfersulfat und Ammoniak	Zinnchlorür	Hobelspan und Salzsäure	Schwefligsaures Natron	Schwefelsäure	Kalkwasser
Weidenrinde, russisch	grünschwarz	keine Reaction	dichter Niederschl.	keine Reaction	schwach violett	fleischrothe Färbung	rothbraun, nicht intensiv	schwacher grauer Niederschlag
Rinde von Acacia angica	„	„	dichter chocoladf. Niederschl.	fleischrothe bis violette Färbung	„	etwas geröthet	carmoisin, verdünnt fleischroth	röthlicher Niederschlag
Rinde von Acacia catechu	„	„	violettschw. Niederschl.	Spur	Spur	fleischrothe Färbung	rothbraun	fleischfarbiger Niederschlag
Rinde von Acacia horrida	„	„	dichter Niederschl.	keine Reaction	fraglich	„	dunkelcarmoisin nicht deutlich	kein Niederschlag
Mangrove Extract Rhizophora mangle	„	„	rothschwarz	schwache Röthung	keine Reaction	schwache Röthung	rothbraun	rother Niederschlag, dunkelt nach am Licht
Quebracho-Extract	grünschwarze Färbung	„	dichter Niederschl.	fleischfarb. Niederschl.	Spur	fraglich	carmoisin, verdünnt fleischroth	lichtbrauner Niederschlag
Rinde von Protea mellifera	grünschwarz	„	„	keine Reaction	„	„	roth	gelbbrauner Niederschlag
Rinde von Protea grandiflora	„	„	„	„	„	fleischrothe Färbung	carmoisin, verdünnt fleischroth	lichtgelber Niederschlag
Rinde von Leucospermum conocarpum	„	„	„	„	deutlich vielett	„	„	schwacher grauer Niederschlag
Rinde von Leucodendron argentea	„	„	„	„	keine Reaction	fleischrothe Färbung	„	fleischfarbiger Niederschlag

Tabelle IV.

Klasse 2a	Eisenalaun	Salpetrige Säure	Kupfersulfat und Ammoniak	Zinnchlorür	Hobelspan und Salzsäure	Schwefligsaures Natron	Schwefelsäure	Kalkwasser
„Skens". Cypress-Sumach, möglicherweise Coriaria myrtifolia	blauschwarzer Niederschlag	keine Reaction	dunkler Niederschlag	keine Reaction	keine Reaction	gelb	gelbbraun	gelber Niederschlag nachdunkelnd
Rinde von Rhus Thunborgii	blauschwarz	„	„	„	„	fleischroth	dunkelcarmoisin, verdünnt orange	fleischfarbig. Niederschlag
Canaigre, Wurzel von Rumex hymenosepalus	blauschwarzer Niederschlag	„	„	keine Reaction, trübt sich	violette Spur	etwas dunkel werdend	gelbbraun	fleischrothe Färbung grauer Nied.
Wurzel von Elephantorrhiza Burchellii	„	„	„	keine Reaction	„	fleischroth	roth	rothbrauner Niederschlag
Mimosa-Rinde	schmutzigvioletter Niederschlag	„	dichter purpurbrauner Niederschl.	schwache Röthung	manchmal Spuren	Röthung	carmoisin, verdünnt fleischfarbig	röthlich oder gelbbrauner Niederschlag
Rinde von Acacia arabica	„	„	dichter dunkler Niederschl.	schwache Spur	schwache Spur	etwas dunkel werdend	carmoisin, verdünnt orange	dunkelrothbrauner Niederschlag
Dunkelrothe austral. Rinde, wahrscheinlich eine Acacia	„	„	tiefvioletter Niederschl.	keine Reaction	„	orangeroth	carmoisin, verdünnt fleischroth	lichtvioletter Niederschlag
Rinde von Algaroba blanca	„	„	röthlichschwarzer Niederschl.	„	violett	stark roth	„	rother Niederschlag violett werdend

Tabelle V.

Klasse 2b	Eisen-Alaun	Salpetrige Säure	Kupfersulfat und Ammoniak	Zinnchlorür	Hobelspan und Salzsäure	Schwefligsaures Natron	Schwefelsäure	Kalkwasser
Englische Eichenrinde Quercus robur	blauschwarz, mit einem Ueberschuss grün	schwache Reaction	geringer dunkelbraun. Niederschlag	keine Reaction	schwache Reaction	roth werdend	carmoisin, verdünnt fleischroth	rothbrauner Niederschlag
Jaft oder Dchit, vermuthlich ein Eichen-Product	blauschwarzer Niederschlag	roth-blaue Reaction	dunkelbraun. Niederschlag	keine React. dunkelbrauner Nied.	„	etwas dunkel werdend	„	„

Tabelle VI.

Klasse 3a	Eisen-Alaun	Salpetrige Säure	Kupfersulfat und Ammoniak	Zinnchlorür	Hobelspan und Salzsäure	Schwefligsaures Natron	Schwefelsäure	Kalkwasser
Aleppo Gallen, Quercus infectoria	blauschwarz. Niederschlag	rothblaue Reaction	dunkler Niederschlag	lichtgelber Niederschl.	keine Reaction	keine Reaction	grünlich bis schmutziggelb	lichter Nied. wird blaugrün
Sumach, Rhus coriaria	„	schwache Reaction	dunkelbraun. Niederschlag	keine Reaction	„	„	gelb	gelber, grün werdend. Nied.
Myrobalanen, Terminalia chebula	„	rothblaue Reaction	„	„	„	gelb	„	gelber, grünl. werdend. Nied.
Rinde von Punica granatum	„	„	„	„	„	keine Reaction	orangebraun	hellgelber Nied. mit Uebersch. roth
Algarobilla, Cäsalpinia brevifolia	„	„	„	„	„	tiefgelb	tief gelbbraun	hellgelber, etwas nachdunk. Nied.
Divi-divi, Cäsalpinia coriaria	„	„	„	„	„	keine Reaction	carmoisin	gelber Nied. wird purpurr.
Algarobo, wahrscheinlich Früchte von Prosopisdulcis	„	rotholive Reaction	„	„	„	gelb	gelb bis olive	gelb., schwarz werdend. Nied.
Valonea, Quercus aegilops	„	rothblaue Reaction	dunkelröthl. Niederschlag	„	„	fleischfarbig	tiefgrün	gelber Nied. wird purpurr.
Eichenholz-Extract		„	purpurbraun. Niederschlag	„	„	Röthung	gelbbraun	„

	[illegible]-Alaun	[illegible] Säure	[illegible]sulfat und Ammoniak	Zinn-chlorür	Hobelspan und Salzsäure	Schweflig-saures Natron	Schwefel-säure	Kalkwasser
Reines Tannin	blauschwarz. Niederschlag	keine Reaction	dunkler Nied.	keine Reaction	keine React.	keine Reaction	gelb	lichter, blau werdend. Nied.
Babool, Früchte von Acacia arabica	„	„	dunkelgrüne Färbung	„	schwach violett	„	röthlich violett	fleischfarbige Lös. ohne Nied.

Am Schlusse fügt Procter noch 2 Tabellen an. VIII, enthaltend die Reactionen dieser obigen Körper mit einigen organischen, mit den Gerbstoffen in inniger Beziehung stehenden Körpern und IX, Reactionen mit den rein dargestellten Gerbstoffen aus verschiedenen amerikanischen Eichenrinden, die Trimble in seinem Buche »The Tannins«, Bd. II, pag. 88 veröffentlichte.

Tabelle VIII.

	Bromwasser	Eisen-Alaun	Salpetrige Säure	Kupfersulfat und Ammoniak	Zinn-chlorür	Hobelspan und Salzsäure	Schweflig-saures Natron	Schwefel-säure	Kalkwasser
Brenz-catechin	kein Nieder-schlag	dunkelgrüne Färbung	wird gelb	grüne Färbung	keine Reaction	keine Reaction	keine Reaction	grüne Färbung	kein Niederschlag
Protocatechu-Säure	„	„	wird braun	kein Nieder-schlag	„	„	„	keine Reaction	„
Phloroglukol	flockiger. weiss. Nied.	keine Reaction	wird olive-grün	„	„	rothviolette Färbung	„	schwach gelb	„
Pyrogallol	kein Nieder-schlag	blauschwarz wird grün und braun	wird gelb	braune Färbung	„	„	„	braune Färbung	violette, rasch braun werdende Färbung
Gallussäure	„	blauschwarze Färbung	wird braun	„	„	„	„	keine Reaction	violetter, rasch blau werdender N[illegible]

Tabelle IX.

	Eisen-Alaun	Salpetrige Säure	Kupfersulfat und Ammoniak	Zinnchlorür	Hobelspan und Salzsäure	Schwefligsaures Natron	Kalkwasser	Bromwasser
Quercus tinctoria	grüne Färbg. und Nied.	braungelber Niederschlag	Niederschlag grüne Färbg.	gelb, etwas fleischroth	violette Färbung	gelbe Färbung	roth werdend. Niederschlag	gelber Nied.
Quercus palustris	„	fleischr. braun werdnd. Nied.	Nied. bräunl.-grüne Färbg.	fleischrothe Färbung	„	fleischrothe Färbung	„	„
Quercus coccinea	bläulichgrüne Färbg. grüner Niederschlag	brauner Niederschlag	Nied. grüne Färbung	fleischröthl. Färbung	„	gelbröthliche Färbung	röthlich werd. Niederschlag	„
Quercus falcata	grüne Färbg. und Nied.	„	rothbrauner Niederschlag	gelbe Färbg. etwas röthlich	„	gelb mit roth. Streifen	„	„
Quercus alba	„	„	Niederschlag braungrüne Färbung	fleischrothe Färbung	„	fleischrothe Färbung	fleischfarbig. Niederschlag	„
Quercus phellos	„	„	rothbrauner Niederschlag	sehr gelbe Färbung	„	gelb mit roth. Streifen	Nied. grün, Flüssigkeit grünlich	„
Quercus prinus	„	„	kein Nied. grünl.-braune Färbung	„	„	„	fleischroth werdender Niederschlag	„
Quercus bicolor	„	„	„	„	„	„	„	„
Quercus robur	blaugrüne Färbg. grüner Niederschlag	fleischrother, braun werd. Niederschlag	rothbrauner Niederschlag	entschieden fleischrothe Färbung	„	fleischrothe Färbung	„	„
Quercus [illegible]	grüne Färbg. [illegible]	bräunlich- [illegible]	„	fleischrothe Färbung	„	gelbe Färbung	„	„

Im Anschluss an die Arbeit Procter's veröffentlicht »der Gerber« ne tabellarische Uebersicht des Verhaltens der verschiedenen Gerboffe zu den gewöhnlichen Reagentien, welche von Andreasch [1]) reits vor längerer Zeit in dem Laboratorium der chemisch-technischen ersuchsanstalt für Lederindustrie in Wien ausgearbeitet hat.

Wir lassen dieselbe nachstehend (auf Seite 238—243) folgen.

Diese Tabelle hat in der genannten Anstalt vielfach gute Dienste eistet, namentlich dann, wenn es sich darum handelte, zu erkennen, mit ein Leder unbekannter Herkunft gegerbt sei; oft aber erwiesen h diese Reactionen als unzulässig — und das Gleiche wird auch von ı obigen Reactionen Procter's gelten — und zwar immer, wenn der Gerbung nicht ein Gerbstoff vorwaltete, sondern stark l mehr gleichmässig gemischtes Material zur Verwenıg kam.

Einzelne Reactionen treten jedoch in den meisten Fällen auf. Diese onders charakterisirenden Reagentien sind in den nachstehenden Talen durch fetten Druck hervorgehoben.

Zu bemerken ist noch, dass die Gerbstofflösungen durch Auslaugen Materials mit Alkohol bereitet wurden, dass sie immer mit einem erschuss des Reagens versetzt über Nacht stehen blieben, und dass e Stellen in der Tabelle das Ausbleiben jeder Reaction, weder derschlag noch Farbenänderung, bedeuten.

Reagens	Fichten-rinde	Eichen-rinde	Weiden-rinde	Mimosa-rinde	Hemlock-rinde	Eichen-holz
Wasser	orangef. Trübung	weissgelb. Niedersch. theilweise löslich	grünlich-weisse Trübung	weissgelb. Niedersch. braune Lösung	dunkelbr.-rother Niedersch.	lichtgel[illegible] Trübun[illegible]
Wasserstoffsuperoxyd	"	"	apfelgrün. Niedersch.	"	lichtbr. Niedersch. u. Lösung	weissgel[illegible] flockig[illegible] Nieder[illegible]
Salzsäure	braun-rothe Lösung	braun-gelb. Nied. braune Lösung	weissgelb. Niedersch. rosenroth. Zone	"	dunkelbr, Niedersch. u. Lösung	lichtroth-gelber flockig[illegible] Niedersch[illegible]
Schwefel-säure	Niedersch. u. Lösung rostbraun	weissgelb Niedersch. braune Lösung	lichtbr.-gelb. Nied. oben kirsch-rothe Zone	geringer rostbraun. Niedersch. Lösung dunkel	dunkel-rostbraun. Lösung	brauner Nieder-schlag u[illegible] Lösung
Salpeter-säure	braun-gelb. Nied. dunkel-braun.Lös.	"	Nieder-schlag und Lösung gelb	"	rothbr. Niedersch. u. Lösung	gelber flockig[illegible] Nieder-schlag
Essig-säure	weissgelb. Niedersch.	—	—	—	—	—
Ammon	brauner Niedersch. im Ueber-schuss theilweise löslich	dunkel-gelb. Nied. im Ueber-schuss löslich	Trübung	violett-roth. im Ueber-schuss löslicher Niedersch.	dunkelbr. im Ueber-schuss unlöslich. Niedersch.	Nieder-schlag i[illegible] Ueberschu[illegible] roth gelöst
Chloro-form	rothgelber flockiger Niedersch. Lösung braun	weissgelb. Niedersch. gelbliche Lösung	weissliche Trübung	—	—	dunkel[illegible] Aus-scheid[illegible]
Schwefel-äther	lichtbr. Niedersch.	lichtgelb. Niedersch.	—	grauviol. Niedersch.	brauner Niedersch.	gering[illegible] weissge[illegible] Nieders[illegible]
Essigäther	Trübung	—	—	—	—	—
Benzol	rothbr. Bodensatz	brauner flockiger Niedersch.	—	schwarz-rothe Schicht am Boden	braune Schicht am Boden	gering[illegible] rothbr. Nieders[illegible]

…racho-olz	Valonea	Myrobalanen	Divi-divi	Sumach	Knoppern	Birkenrinde
…bung	schmutzig gelbe Trübung oben dunkle Zone	schmutzig gelbe Trübung	starke gelbbraune Trübung	schmutzig grüner Niedersch.	weissgelb. Niedersch.	braungelbe Trübung
…elber …kiger …ersch.	"	gelblicher Niedersch.	gelblicher Niedersch.	grüner Niedersch.	"	rostbrauner Niedersch.
"	lichtbraune Trübung	lichtbraune Trübung	weissgelb. Niedersch. rothbr. Lösung	dunkelgrüner Niedersch.	"	gelbbrauner Niedersch.
…kel- …the …ung	geringer gelblicher Niedersch. lichte Lösung	geringe gelbbraune Trübung	schmutzig röthlicher Niedersch.	lichtgrüner Satz grüne Lösung	graugelber Niedersch.	starker rothbr. Niedersch. dunkl.Lös.
…nger …ersch. …hbr. …ung	geringer lichtbr. Niedersch. dunkl.Lös.	schmutzig dunkelrothe Färbung	schmutzig braune Trübung	schwarzgrüner Niedersch.	dunkelgelber Niedersch.	rostbrauner Niedersch. u. Lösung
—	gelbliche Trübung	dunkelgelbe Trübung	lichtbraune Trübung	dunkelschmutzig grün.Nied.	gelbbrauner Niedersch.	—
…kel- …th- …uner …ersch	gelblichweisser Nied.theilweise lösl., beim Steh. kirschroth dann br. Schleier	gelblichweisser später brauner Niedersch. im Ueberschuss löslich	gelblicher weisser Niedersch. im Ueberschuss theilw.löslich, beim Stehen br.	ursprüngl. heller, dann schmutzig grüner Niedersch.	dicker grauweiss. Niedersch. roth nachdunkelnd	dunkelfleischrother im Ueberschuss löslicher Niedersch.
…ung …wach …, oben …th- …ann	gelbgraue Flocken	gelbliche Flocken	gelblichbraune Flocken	geringe grüne Ausscheidung	starker weissgelb. Niederschlag	geringer brauner Niedersch.
—	—	—	—	—	graubrauner Niedersch.	Spur eines fleischrothen Niedersch.
—	—	—	—	—	—	—
—	schmutzig gelbweiss. dann schwarzbrauner Niedersch.	lichtgelbliche Flocken	rostbrauner Niederschlag	nach längerem Stehen geringer gelber Niedersch.	röthlich gelbe Flocken	—

Reagens	Fichtenrinde	Eichenrinde	Weidenrinde	Mimosarinde	Hemlockrinde	Eichenholz
Petroläther	Aether ungefärbt	Aether schwach gelb	—	—	Aether schwach roth gef.	—
Schwefelkohlenstoff	CS_2 gelb gefärbt	CS_2 gelb gefärbt	CS_2 grün gefärbt	CS_2 schwach gelb	—	—
Naphtol	brauner Niedersch. und Lösung	brauner Niedersch. und Lösung	gelbbr. Niedersch. dunkelbraunroth. Lösung	brauner Niedersch, und Lösung	—	gelbbrauner Niedersch. dunkle Lösung
Glycerin	gelber flockiger Niedersch.	—	weissgrün. flockiger Niedersch.	—	rother flockiger Niedersch.	schwache Trübung
Weinsteinsäure	weissgelb. Trübung	geringer weissgelb. Niedersch.	grüngelbe Flocken	braungelber Niedersch.	rothbrauner Niedersch.	weissgelber flockiger Niederschlag
Citronensäure	"	"	"	"	"	"
Oxalsäure	"	"	"	"	volumin. rothbrauner Niedersch.	"
Trinitrophenol	gelblicher Niedersch. und Lösung	gelblicher Niedersch. braune Lösung	—	—	gelbbrauner Niedersch.	—
Salicylsäure	lichtbrauner Niedersch.	weissgelb. flockiger Niedersch.	grünlichgelber Niedersch.	geringer brauner Niedersch.	starker rothbrauner Niedersch.	weissgelber Niederschlag
Brechweinstein	falbfarbener Niedersch.	graugelber Niedersch.	weissgrün. Niedersch. oben tiefgrüne Schicht	violettrother Niedersch.	schmutzig brauner Niedersch.	"
Blutlaugensalz. gelb	weissgelb. Niedersch.	weissgelb. Niedersch.	weissgrün. Niedersch.	fleischrother Niedersch.	rothbrauner Niedersch.	geringer weisser Niedersch.

…cho-z	Valonea	Myrobalanen	Divi-divi	Sumach	Knoppern	Birkenrinde
	—	—	—	—	Aether gelbgrün gefärbt	—
	an der Grenzzone dichte gelbe Flocken	CS_2 fast ungefärbt an der Grenzzone gelbe Flocken	CS_2 fast ungefärbt an der Grenzzone gelbe Flocken	CS_2 grün gefärbt	CS_2 gelbgrün gefärbt	—
…- …ner …sch. …el- Lös.	geringer gelbbrauner Niedersch.	geringer gelbbrauner Niedersch.	geringer gelbbrauner Niedersch.	grünbrauner Niederschlag	nach längerem Stehen geringer grauer N.	gelbbr. Niederschlag, dunkelrothe Lös.
	nach längerem Stehen gelblicher Niedersch.	nach längerem Stehen gelbe Flocken	nach langem Steh. sehr geringe Trübung	nach langem Stehen schwarzgrün.Nied.	schwache Trübung	Trübung
…ich- …ock. …sch. el- Lös.	gelbgrauer Niederschlag	gelblicher Niederschlag	gelblicher Niederschlag	grüner Niederschlag	grünlichgelber Niederschlag	lichtrostbrauner Niederschlag
	"	"	"	"	"	"
	schwefelgelber Niedersch.	"	gelbbr. Niedersch. lichtbr. Lösung	"	"	"
	schmutzig gelbbr. spät. citr.-gelb.Nied.	lichtgelbbrauner, spät. gelb. Niedersch.	rostbraun. später orange-gelb.Trüb.	apfelgrüner Niederschlag	—	—
…ich- …Nied. …lr.- Lös.	gelbgrauer Niederschlag	gelblicher Niederschlag	gelblichbrauner Niederschlag	grüner Niederschlag	graugelb. Niederschlag	lichtrostbrauner Niederschlag
…- …en …er- …ag	lichtgelb. graulicher Niederschlag	lichtcrêmefarbiger Niederschlag	ockergelber, käsiger Niederschlag	grünlichgelber, käsiger Niederschlag	schmutzig weisser, käsiger Niederschlag	starker, rostbraun. Niederschlag
…oth- …ner …sch.	lichtgelbweisser Niedersch.	crêmegelber Niedersch.	orangefarbiger Niedersch.	lichtgrüner Niedersch.	grünlichgelber Niederschlag	starker, lichtrostbrauner Niedersch.

Reagens	Fichten-rinde	Eichen-rinde	Weiden-rinde	Mimosa-rinde	Hemlock-rinde	Eich hol
Rhodan-kalium	braungelb. flockiger Niedersch. in d. Wärme löslich	braungelb. flockiger Niedersch.	blattgrüner Niedersch.	chocolade-brauner Niedersch.	rothbraun. in d. Wärme löslicher Niedersch.	weissg Niede lichtg Löst
Cyan-kalium	lichtbraune Trübung	lichtbraune Trübung	blattgrüner Niedersch., gelbl. Lös.	—	„	Niede unt. b oben w gel
Kalk	braungelb. Niedersch. an der Oberfläche glänzend	braungelb. oben chocoladfarbiger Niedersch., gelbe Lös.	schmutzig schwefelg. Niedersch.	blauviol. oben braun. Niedersch.	violettbr. Nied. oben glänzend erdbraun	Niede unt. w oben l dann b
Baryt	schmutzig gelber Niedersch. weissgelbe Lösung	„	„	blaugrüner oben braun. Niedersch.	„	bläuli später Nied., glän rothb
Strontian	„	„	„	schmutzig blauer Niedersch.	„	Niede unt. w oben l dann l brau
Magnesia	lichtbraun. Niedersch.	schmutzig weisser Niedersch.	violettroth Niedersch., Lös. grün	grauer Niedersch.	rother Niedersch.	weissg Niede
Kalium-chromat	erdbrauner Niedersch.	gelbbraun. Niedersch.	chromgelb. Niedersch.	brauner Niedersch.	brauner Niedersch.	braung später Niede
Queck-silber-chlorid	lichtroth-brauner Niedersch.	weissgelbe Trübung	weisser Niedersch.	lichtblauer Niedersch.	blutrother Niedersch.	weiss flock Niede
Queck-silber-oxydul, salpeter-saures	schmutzig graubraun. Niedersch.	röthlich-gelb. dann graubraun. Niedersch.	nach längerem Stehen schmutzig gelber Niedersch.	schmutzig brauner Niedersch.	braunroth. dann erd-farbiger Niedersch.	anfa ziegel dan braun bis g gel Niede

io-	Valonea	Myrobalanen	Divi-divi	Sumach	Knoppern	Birkenrinde
	gelbgrauer Niedersch.	gelber Niedersch.	dunkelgelber Niedersch.	grüner Niedersch.	orangegelb. Niedersch.	Trübung
r h., h- ös.	„	„	„	„	käsiger, röthlichw., nachdunkelnder N.	weissgelber Niedersch., oben erdbr. u. glänzend
h. - n- n	lichtchocoladebraun. Niedersch.	eigelber Niedersch., farblose Lösung	isabellfarb. nachdunkelnder Niedersch.	erst grüner, dann gelber Niedersch.	grünbraun. Niedersch.	fleischroth., oben zinnoberroth. Niedersch.
h. u, co- n d	„	„	„	erst grüner, dann schwefelgelber Niedersch.	grüner Niedersch., über Nacht graubraun	weissgrau., oben brauner Niedersch.
	chocoladebrauner Niedersch., später schwarz	schmutzig, auch grün dann brauner Niedersch.	schwachröthlicher Niedersch., oben schmutzig grau	„	„	weissgrau., oben zinnoberroth. Niedersch.
h. th, ;	gelblicher Niedersch.	gelblicher Niedersch.	graubrauner Niedersch.	schmutzig grüne Masse	gelblichweisser Niedersch.	lichtfleischrother Niedersch.
. er h.	gelbbraun. Niedersch.	schmutzig brauner Niedersch.	dunkelbrauner Niedersch.	schmutzig brauner Niedersch.	dunkelrothviol., dann chocol. N.	kastanienbrauner Niedersch.
g	schmutzig gelber Niedersch., theilweise löslich	gelbbraun. Niedersch. im Ueberschuss löslich	brauner Niedersch., grösstentheils löslich im Ueberschuss	schmutzig grüner Nied., im Uebersch. theilweise löslich und beim Stehen gelb ausfallend	gelbgrüner Niedersch.	rothgelber Niedersch.
e- en e- : h.	orangegelber Niedersch., später schmutzig grau	orangegelber, dann graugelber Niedersch.	orangegelber, später schmutzig. Niedersch.	laubgrüner Niedersch.	orangefarb. grau werdender Niedersch.	grauer Niedersch.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Die Elementaranalyse leicht flüchtiger organischer Substanzen führt G. Perrin [1]) in einem Apparate aus, der dem von Zulkowsky und Lépez [2]) für halogen- und schwefelhaltige, Meslans [3]) für fluorhaltige leichtflüchtige Körper angewandten ähnlich ist.

Das Verbrennungsrohr ist an seinem den Absorptionsapparaten abgewandten Ende mit einem doppelt durchbohrten, von zwei Glasröhren durchsetzten Stopfen verschlossen. Die eine dieser Röhren ragt nur wenig ins Innere und ist aussen zu einer zugeschmolzenen Spitze ausgezogen. Sie ist dazu bestimmt, nachdem die Spitze innerhalb eines übergeschobenen Kautschukschlauches abgebrochen ist, Sauerstoff resp. Luft einzuleiten.

Die zweite in das Verbrennungsrohr weiter hineinreichende Röhre enthält einen, ihr Lumen fast ganz ausfüllenden Glasstab. Ein über letzteren und das Glasrohr geschobener Kautschukschlauch bewirkt luftdichten Abschluss.

Beim Füllen des Rohres wird zuerst ein Asbestpfropf eingebracht, der bis fast an das offene Ende des kürzeren oben erwähnten Röhrchens eingeschoben wird, und den Zweck hat, ein Hineinfallen von Kupferoxyd in dieses Röhrchen zu verhindern. Nun füllt man Kupferoxyd ein bis eben an das Ende des Glasstabes, legt vor diesen das Kügelchen mit der Substanz und füllt nun vorsichtig in fast horizontaler Lage mit Kupferoxyd.

Man erhitzt nun wie gewöhnlich erst die den Absorptionsapparaten zugewandte Kupferoxydschicht, entzündet dann auch, um Condensationen zu vermeiden, am anderen Ende des Rohres einige Flammen und zerbricht schliesslich durch Eindrücken des Glasstabs das die Substanz enthaltende Kügelchen, worauf die Verbrennung wie gewöhnlich durchgeführt wird.

Im Anschluss daran theile ich mit, dass ich mich bei der Elementaranalyse des Methyl-Propyl-Aethers (Siedepunkt 38,9 °) folgender Vorrich-

---

1) Moniteur scientifique [4. Serie] **8**, 340.
2) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 605.
3) Vergl. diese Zeitschrift **32**, 356.

ng[1]) bediente. Eine Glasröhre wurde rechtwinklig umgebogen und an iden Enden zu einer Spitze ausgezogen. Der längere Theil der Röhre ır in der Mitte zu einer kleinen Kugel aufgeblasen. Nachdem die eine ›itze der Röhre zugeschmolzen war, wurde in bekannter Weise das hrchen mit der nöthigen Menge Substanz gefüllt und alsdann auch e zweite Oeffnung zugeschmolzen. Der kürzere Theil des Rohrs ırde luftdicht durch einen Gummistopfen geführt und mittelst desselben s hintere Ende der Verbrennungsröhre geschlossen. Nachdem ein nügender Theil des Kupferoxyds zum starken Glühen gebracht war, ırde durch vorsichtiges Neigen der rechtwinklig gebogenen Glasröhre e in der Verbrennungsröhre befindliche Spitze der ersteren abgebrochen. ie flüchtige Substanz konnte alsdann allmählig aus dem Röhrchen ›erdestillirt werden und die Verbrennung ging in gewöhnlicher Weise n Statten. Gegen Ende der Verbrennung wurde ein Gummischlauch ›er den längeren Theil des Röhrchens gezogen und derselbe mit der uerstoffzuleitung verbunden. Nach dem Abbrechen der Spitze der asröhre innerhalb des Gummischlauchs konnte alsdann in üblicher eise die Verbrennung durch Zuführung von Sauerstoff und Luft zu ıde geführt werden. (P. D.)

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur quantitativen Bestimmung des Hydrazins in Hydrazinsalzen nutzt Julius Petersen[2]) deren bekanntes Reductionsvermögen gegen ehling'sche Lösung resp. Kaliumpermanganat.

Curtius[3]) hatte Kochen des salzsauren Salzes mit salzsauren Lösungen n Platinchlorid und Auffangen des entwickelten Stickstoffs empfohlen.

Der Process erfolgt nach der Gleichung

$$N_2H_4, 2HCl + 2PtCl_4 = N_2 + 6HCl + 2PtCl_2.$$

Die Versuche des Verfassers ergeben, dass hiernach der Stickstoffehalt um ca. 1 % zu hoch ausfällt.

Die Titrationsmethode[4]), die auf der Anwendung des Jods beruht nd die auf folgender Reaction basirt:

$$5N_2H_4H_2O + 4J = 4(N_2H_4, HJ) + 5H_2O + N_2$$

---

[1]) Dieselbe beruht auf demselben Princip wie die von Sauer (diese Zeitchrift **12**, 34) für leichtflüchtige Schwefelverbindungen angewandte.

[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **5**, 1.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **38**, 418.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **42**, 539.

ist nur für das Hydrat anwendbar und hat deshalb keine allgemeine Bedeutung.

Die Versuche Petersen's die Bestimmung des Hydrazins mit kochender Fehling'scher Lösung zu bewirken, deuteten darauf hin, dass der Process nach der Gleichung

$$N_2H_4 + O_2 = 2H_2O + N_2$$

verlaufe.

Es gelang dem Verfasser aber nicht, durch Titration völlig constante Resultate zu erhalten, dagegen ergibt sich eine ganz genaue Bestimmung des Hydrazins durch Auffangen und Messen des entwickelten Stickstoffs.

Petersen verfährt in ähnlicher Weise wie Strache[1]) bei seinen Bestimmungen der Carbonyl-Zahl.

Die Bestimmung geschieht in folgender Weise:

In einem mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen verschliessbaren etwa 25 *cc* fassenden Kölbchen wird eine im Verhältniss zur anzuwendenden Substanz überschüssige Menge von Fehling'scher Lösung mit Wasser auf etwa 60 *cc* verdünnt und zum Kochen gebracht. Der Stopfen des Kölbchens enthält in einer Bohrung von unten eingeschoben ein kleines Glasröhrchen mit der abgewogenen Substanz und von oben eingeschoben einen kleinen Glasstab. In der anderen Bohrung eine Gasableitungsröhre, durch welche zunächst die Luft durch den Wasserdampf ausgetrieben wird. Ist dies erreicht, so wird eine mit ausgekochtem Wasser gefüllte Messröhre über das Gasleitungsrohr gebracht, die Lampe einen Augenblick unter dem Kölbchen weggezogen und durch Einschieben des Glasstäbchens das Röhrchen mit der Substanz in die Flüssigkeit geworfen. Nach kurzem Kochen ist aller Stickstoff übergetrieben und kann in bekannter Weise gemessen werden. Das zum Einbringen der Substanz dienende Röhrchen enthält etwa $^3/_{10}$ *cc*. Da es nicht ganz gefüllt werden kann, so ist eine Correction von $^1/_{10}$ *cc* bei dem Stickstoffvolum anzubringen.

Auch durch Titration mittelst Kaliumpermanganats in heisser Lösung lässt sich die Bestimmung des Hydrazins erzielen.

Die Titrationen müssen bei ca. 60—70° C. ausgeführt werden, die Lösung muss 6—12 % Schwefelsäure enthalten.[2]) Man titrirt im

[1]) Diese Zeitschrift **31**, 573, auch **32**, 481. Dem Verfasser scheinen diese Arbeiten nicht bekannt gewesen zu sein. W. F. u. P. D.

[2]) Ist mehr Schwefelsäure vorhanden, so wird einerseits das Hydrazin ganz zu Stickstoff und Wasser oxydirt, andererseits aus dem Permanganat Sauerstoff frei gemacht, durch beide Umstände wird der Permanganatverbrauch erhöht.

üblicher Weise. Die Titration ist beendet, wenn bei weiterem Zusatz der Kaliumpermanganatlösung die Flüssigkeit stärker und stärker gefärbt wird; alsdann wird mit Oxalsäure zurücktitrirt.

Der Oxydationsprocess verläuft nach den Versuchen des Verfassers nach der Gleichung:

$$17(N_2H_4, H_2SO_4) + 13\,O = 13\,H_2O + 7(NH_4)_2SO_4 + 10\,N_2 + 10\,H_2SO_4.$$

Die Richtigkeit der Gleichung wurde durch den Verbrauch an Permanganat, die Bestimmung des gebildeten Ammoniaks, sowie auch durch Messen des entwickelten Stickstoffs bewiesen.

Bei der Ausführung der Bestimmung des letzteren bediente sich der Verfasser des oben erwähnten Apparates. Da aber durch die gleichzeitige Einwirkung der Schwefelsäure auf das Permanganat geringe Mengen an Sauerstoff entwickelt wurden, so gelangte der Verfasser erst dann zum richtigen Stickstoffgehalt, als er den aufgefangenen Stickstoff in bekannter Weise vom mit entwickelten Sauerstoff befreite.

Die angeführten Beleganalysen sind sehr befriedigende.

Für die Bestimmung von β-Naphtol haben vor einiger Zeit Messinger und Vortmann[1]) ein volumetrisches Verfahren empfohlen. F. W. Küster[2]) hat bei der Prüfung dieser Methode constatirt, dass man stets zu hohe und nicht übereinstimmende Resultate findet. Wie die Versuche des Verfassers ergeben, ist der Wirkungswerth von Jod gegen β-Naphtol ein variabler und hängt von der Menge des vorhandenen β-Naphtols, dem Jodüberschuss und der Menge der Natronlauge ab.[3])

Küster hat nunmehr den Einfluss der Concentration studirt und unter Einhaltung von im übrigen stets gleichen Bedingungen, eine richtige Bestimmung des β-Naphtols ermöglicht. Der Verfasser führte eine Reihe von Versuchen aus, indem er stets die angewandte Menge β-Naphtol in 0,6 *cc* Natronlauge (3,6 fach normal) und 100 *cc* Wasser löste, bei 60 ° C. mit 25 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung versetzte und nach dem Erkalten und Ansäuern mit etwa $^1/_{20}$-Normal-Thiosulfatlösung zurücktitrirte.

Aus diesen Versuchen ergab sich nachstehende Tabelle, welche ermöglicht, aus dem Minderverbrauch an $^1/_{20}$-Normal-Thiosulfatlösung

1) Diese Zeitschrift **31**, 220.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 1905.

3) Die Reaction ist demnach eine von den jeweiligen Umständen in ähnlicher Weise abhängige, wie etwa die Reduction der Fehling'schen Lösung durch Zucker.

gegenüber dem directen Verbrauch der 25 *cc* Jodlösung das β-Naphtol zu berechnen.

Tabelle zur Berechnung des gefundenen β-Naphtols aus dem Minderverbrauch an Thiosulfatlösung.

Thiosulfat *cc*	β-Naphtol *g*	Δ $^1/_{10}$ *mg*	Thiosulfat *cc*	β-Naphtol *g*	Δ $^1/_{10}$ *mg*	Thiosulfat *cc*	β-Naphtol *g*	Δ $^1/_{10}$ *mg*
0	0,0000	13	12	0,0231	22	24	0,0519	26
1	13	15	13	253	23	25	544	26
2	28	17	14	276	23	26	570	26
3	45	18	15	299	23	27	596	27
4	63	19	16	322	24	28	623	27
5	82	20	17	346	24	29	649	27
6	102	21	18	370	24	30	675	28
7	123	21	19	394	24	31	701	28
8	144	21	20	418	25	32	729	28
9	165	22	21	443	25	33	756	29
10	187	22	22	468	25	34	783	29
11	209	22	23	494	25	35	812	—

Beispielsweise verbrauchen 25 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung 50,15 *cc* der Thiosulfatlösung. Bei einer Bestimmung von β-Naphtol seien 29,64 *cc* Thiosulfatlösung zum Zurücktitriren des unverbrauchten Jods nöthig gewesen. Der Minderverbrauch an Thiosulfat beträgt demnach 50,15 — 29,64 = 20,51 *cc*.

Nach der Tabelle entsprechen den 20 *cc* = 0,0418 *g* β-Naphtol. Für die 0,51 *cc* ergibt sich durch Interpoliren die entsprechende Menge β-Naphtol zu 0,51 . 0,0025 = 0,0013 *g*. Der Versuch ergibt demnach einen Gehalt von 0,0418 + 0,0013 = 0,0431 *g* β-Naphtol.

Messinger und Vortmann hatten vorgeschlagen, nach dem Ansäuern das jodirte Naphtol abzufiltriren und in einem aliquoten Theile des Filtrats das überschüssige Jod zu bestimmen.

Küster hält es für besser, ohne zu filtriren, direct nach dem Ansäuern zu titriren, da der Niederschlag, das jodirte Naphtol, hartnäckig Jod zurückhält und sich daher schwer auswaschen lässt. Er setzt einen kleinen Ueberschuss von Thiosulfat zu und titrirt mit Jodlösung zurück. Der Endpunkt der Titration ist zwar wegen des grünlichen Niederschlags nicht sehr scharf aber deutlich erkennbar.

Die volumetrische Bestimmung von Naphtalin, Acenaphten, α- und β-Naphtol und ähnlichen Substanzen, welche moleculare Pikrinsäureverbindungen liefern, basirt F. W. Küster[1]) darauf, dass diese Körper mit Pikrinsäure sich zu unlöslichen Producten verbinden.

Digerirt man eine der oben erwähnten Substanzen in der Wärme mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Pikrinsäure, so setzt sich der Körper quantitativ in Pikrinsäureverbindung um. Durch Bestimmung der unverbrauchten Pikrinsäure in einem aliquoten Theile des Filtrates ergibt sich indirect die Menge der zur Bildung der Verbindung verbrauchten Pikrinsäure und somit die Menge der untersuchten Substanz selbst. Die Bestimmung der Pikrinsäure geschieht durch einfache Titration mit Normallauge unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator. Noch zweckmässiger ist nach Angabe von Küster die Verwendung von Lakmoid als Indicator.

Der Verfasser führt die Bestimmung in folgender Weise aus:

Die zu untersuchende Substanz kommt mit der abgemessenen Pikrinsäurelösung von bekanntem Gehalt in eine kleine Kochflasche, die so gross zu wählen ist, dass sie etwa bis zum Halse angefüllt wird. Bei der Bemessung der Pikrinsäurelösung ist zu beachten, dass die für die Zimmertemperatur gesättigte Lösung etwa $^1/_{20}$-normal ist, und dass nach vollendeter Umsetzung noch ein genügender Ueberschuss von Pikrinsäure in der Lösung verbleiben muss, da nur in diesem Falle die Bildung der Molecularverbindung quantitativ erfolgt. Die Flasche muss genügend stark im Glase sein, sodass sie ohne Gefahr leergepumpt werden kann. Verschlossen wird sie mit einem guten Kautschukpfropfen, durch dessen Bohrung eine etwa 7 *cm* lange Röhre geht, die ohne grosse Mühe verschoben werden kann und am unteren Ende zugeschmolzen ist. Etwa $1^1/_2$ *cm* oberhalb dieses Endes ist ein kleines, seitliches Loch eingeblasen, sodass die Flasche durch dieses hindurch ausgepumpt werden kann, wenn die Röhre genügend tief eingeschoben ist. Nach vollendetem Evacuiren zieht man, während die Pumpe noch wirkt, die Röhre so weit empor, dass das zugeschmolzene Ende mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, wodurch die Communication des Flascheninneren mit der Umgebung unterbrochen wird. Passt alles gut und hat man Stopfen und Röhre beim Einsetzen schwach angefeuchtet, so hält die Flasche die Leere tagelang unverändert, sodass man auf dem Wasser-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 1101.

bade erhitzen kann, ohne dass Ueberdruck in der Flasche entsteht. Ist die Umsetzung vollendet, so lässt man abkühlen und am besten noch über Nacht stehen. Vor dem Oeffnen der Flasche lässt man durch Hinunterschieben der Röhre Luft eindringen.

Der Verfasser hat seine Versuche mit Naphtalin, Acenaphten, α- und β-Naphtol ausgeführt und sind die angeführten Beleganalysen insbesondere für Naphtalin und die Naphtole befriedigende. Bei Acenaphten wurden um ca. 2 % zu niedrige Resultate erhalten. Der Verfasser schreibt dies dem Umstande zu, dass das verwandte Präparat nicht vollkommen rein war (sein Schmelzpunkt lag um 3° zu niedrig). Mit Phenanthren gelang keine Bestimmung, da trotz sehr langem Erhitzen keine quantitative Abscheidung des Pikrates erfolgte.

Bei der Bestimmung des Naphtalins ist es nothwendig, genügend lange und sehr hoch im Wasserbade zu erhitzen. In anderem Falle erhält man zu niedere Resultate. Auch ist es zweckmässig die warme Flüssigkeit häufig umzuschütteln, um die in den leeren Theil der Flasche sublimirenden Antheile von Naphtalin in die Pikrinsäure zurückzuspülen. Da Acenaphten in der heissen Pikrinsäurelösung nicht schmilzt, so wendet man die Substanz in fein geriebener Form an, um eine schnellere und vollständige Umsetzung zu erzielen.

Das Pikrat des β-Naphtols ist in der kalt gesättigten wässerigen Lösung der Pikrinsäure nicht vollständig unlöslich. Nach der Bestimmung des Verfassers gelangen aus 100 *cc* der Pikrinlösung 0,0075 *g* β-Naphtol nicht zur Abscheidung. Diese Correctur ist bei den Bestimmungen in Anrechnung zu bringen.

Antipyrin lässt sich nach F. Schaak[1]) colorimetrisch bestimmen. Die Bestimmung basirt auf der Bildung von Nitrosoantipyrin, dessen blaugrüne Färbung noch in Verdünnungen von 1 : 20000 erkennbar ist; in concentrirten Lösungen entsteht ein krystallinischer Niederschlag von gleicher Farbe.

Als Vergleichsflüssigkeit verwendet der Verfasser eine Lösung von 0,02 *g* Antipyrin in 25 *cc* Wasser, die nach Zusatz von 1,6 *cc* einer 1-procentigen Schwefelsäure und 0,8 *cc* einer 1-procentigen Natriumnitrit-lösung mittelst Wassers auf 100 *cc* verdünnt wird.

Zur Untersuchung von Pulvern und Flüssigkeiten werden diese mit Chloroform extrahirt. Das Antipyrin geht dabei leicht in Lösung. Nach

1) Amer. Journ. Pharm. **66**, 631; durch Zeitschr. d. allg. österr. Apotheker-Vereins **48**, 599.

dem Verdunsten des Chloroforms löst man den Rückstand in Wasser (1 : 500) versetzt mit Schwefelsäure und Nitrit und verdünnt so lange mit Wasser, bis die Farbe der Lösung mit der der Vergleichsflüssigkeit identisch ist.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Zuckers mit Fehling'scher Lösung hat G. Gaud[1]) in der Weise modificirt, dass das abgeschiedene Kupferoxydul nicht auf einem Filter gesammelt und zu Metall reducirt wird, was beides gewisse Fehler mit sich bringen kann, sondern in ähnlicher Weise zur Wägung gelangt, wie dies für andere Niederschläge von Popper[2]), sowie von Bailey und Cain[3]) schon früher vorgeschlagen wurde.

Der Verfasser arbeitet in folgender Weise: 50 *cc* der Fehling'schen Lösung, vor der Analyse durch Mischen der beiden Bestandtheile hergestellt, werden in einer Porzellanschale mit 50 *cc* Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt, und 2—3 Minuten im Sieden erhalten. Man stellt alsdann die Porzellanschale auf ein siedendes Wasserbad, und fügt auf einmal 25 *cc* einer 1-procentigen Zuckerlösung hinzu. Die Reduction findet also bei einer Temperatur unter 100^0 statt, hierdurch soll der Einwirkung des Alkalis auf den Zucker vorgebeugt werden.

Nach 10 Minuten ist die Operation beendet. Man decantirt die Flüssigkeit, die noch stark blau sein muss und wäscht das ausgeschiedene Kupferoxydul durch Decantation so lange mit destillirtem Wasser aus, bis die Waschwasser, mit Phenolphtaleïn geprüft, nicht mehr alkalisch reagiren. Hierbei trägt man dafür Sorge, dass kein Kupferoxydul mit den Waschwassern eliminirt wird.

Nach beendetem Auswaschen spült man das Kupferoxydul mit ausgekochtem Wasser in ein mit Marke versehenes Kölbchen von 20—25 *cc* Inhalt; letzterer ist genau bestimmt. Man füllt bis zur Marke auf und wägt den Inhalt des Kölbchens. Es sei P das Gewicht des Kupferoxyduls und der Flüssigkeit. Man kennt nun das Volum V_t, das beide einnehmen, d das specifische Gewicht des Wassers für die Temperatur, bei welcher die Bestimmung erfolgte und $\Delta = 5,881$ das specifische Gewicht des trockenen Kupferoxyduls. Aus diesen Daten ergibt sich das Gewicht p des Kupferoxyduls nach der Formel:

---

1) Comptes rendus **119**, 478.
2) Vergl. diese Zeitschrift **16**, 157 und **18**, 14.
3) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 298.

$$p = \frac{P - V_t\, d}{1 - \frac{d}{\Delta}}.^{1)}$$

Bei sehr genauen Bestimmungen müssen die Wägungen a luftleeren Raum reducirt werden.

Der Verfasser gibt auch für seine Methode die entsprechenc ziehungen zwischen der Menge des angewandten Traubenzuckers u abgeschiedenen Kupferoxydul an.

Es entsprechen:

Kupferoxydul	=	Traubenzucker
10 *mg*	=	5,413 *mg*
20 »	=	9,761 »
30 »	=	14,197 »
50 »	=	23,036 »
100 »	=	46,221 »
200 »	=	91,047 »
300 »	=	138,842 »
400 »	=	188,928 »

IV. Specielle analytische Methoden.

Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Meth(

Von

F. Hofmeister.

Ueber Alkalescenz- und Aciditätsbestimmung in thie Flüssigkeiten. A. Loewy [2]) hat über sein bereits in Kürze zeigtes [3]), seitdem verbessertes Verfahren zur Bestimmung de sammtalkalescenz des Blutes Näheres berichtet. Die A der rothen Blutkörperchen, welche deren Alkali der Titrirung lich macht, erzielt er nunmehr durch Zusatz von oxalsaurem

---

1) Die Formel ergibt sich durch einfache Ueberlegung aus den Gleic

$$\frac{p}{\Delta} = v \text{ (Volum des Kupferoxyduls)}$$

$$\frac{P - p}{d} = V_t - v \text{ (Volum des Wassers).}$$

2) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie **58**, 462.

3) Diese Zeitschrift **33**, 497.

(in 0,2procentiger Lösung), wodurch zugleich der Gerinnung des Blutes vorgebeugt wird, und zwar lässt er in ein 50 *cc*-Kölbchen, das 45 *cc* Oxalatlösung enthält, Blut bis zur Marke einlaufen, liest das Blutvolum genau ab, wobei eine Theilung in $^1/_{10}$ *cc* oberhalb und unterhalb der Marke gute Dienste leistet, mischt und bestimmt die Alkalescenz von 5 *cc* mittelst $^1/_{25}$ Normal-Weinsteinsäurelösung und Lackmoidpapier. Letzteres wird in der benöthigten Empfindlichkeit durch Tränken von Copirpapier mit durch Salzsäure bis zur Violettfärbung neutralisirter alkoholischer Lackmoidlösung erhalten [1]). Ein Tropfen der Blutlösung auf das getrocknete Papier gebracht, lässt in der durch Diffusion sich bildenden Randzone die Reaction deutlich hervortreten. Der Farbenumschlag nach Roth ist bei hellgefärbtem Papier im auffallenden Licht bei Betrachtung gegen eine weisse Unterlage, bei stärker gefärbtem am besten in durchfallendem Licht wahrnehmbar.

Die so ermittelten Alkalescenzwerthe sind viel höher als die nach früher benutzten Methoden gewonnenen, die im Ganzen nur der Alkalescenz des Plasmas entsprechen. Ein wesentlicher Vortheil des Verfahrens liegt in seiner völligen Unabhängigkeit von der Temperatur der zu titrirenden Flüssigkeit und von der Dauer der Titrirung. Auch zeigt die einmal austitrirte Blutprobe beim Stehen keine irgend erhebliche Reactionsänderung.

Ein von C. Schultz-Schultzenstein [2]) für klinische Zwecke ausgearbeitetes Verfahren, das nur sehr geringe Mengen Blut erfordert, setzt ebenfalls die Lösung der rothen Blutkörperchen voraus und ergibt demgemäss die »Gesammtalkalescenz«. Das mittelst eines Capillarröhrchens von bekanntem Inhalt, wie sie dem Fleischl'schen Hämometer beigegeben werden, aus einem Blutstropfen aufgesogene Blut (7,5 *mg*) wird auf 12 *cc* verdünnt und mit 1,5 *cc* $^1/_{100}$ Normal-Schwefelsäure übersäuert. Nach gehöriger Mischung wird Erythrosin (Jodeosin) [von E. Merck] in ätherischer Lösung zugesetzt und $^1/_{600}$ Normal-Kalilauge unter häufigem Schwenken zutitrirt, bis die Aetherschicht die erste deutlich erkennbare Rothfärbung zeigt. Die Titration hat rasch zu erfolgen, da sich sonst an der Grenze der Flüssigkeiten ein von Erythrosin gefärbtes Fibrinflöckchen abscheidet, das die Erkennung der Endreaction beeinträchtigt. Das zur Verdünnung benutzte Wasser ist vorher genau zu neutralisiren.

---

[1]) W. Cohnstein, Virchow's Archiv **130**, 338.

[2]) Centralbl. f. die medicinischen Wissenschaften 1894, S. 81.

Die zur Bestimmung der Acidität des Harns angegebenen Verfahrungsweisen hat V. Lieblein[1]) vergleichend geprüft. Weder das nach Maly genannte Verfahren (Uebersättigen des Harns mit Lauge, Ausfällen mit Chlorbaryumlösung und Zurücktitriren der Lauge im Filtrat), noch auch das Vorgehen nach F. Hofmann (Versetzen des Harns mit Chlorbaryum und Titriren mit Aetzbaryt bis zu alkalischer Reaction) gaben constante Werthe, was seine Erklärung in der ungleichen Zusammensetzung der gefällten Barytphosphate fand. Aber auch die von Freund und Toepfer[2]) empfohlenen, auf Verwendung bestimmter Indicatoren beruhenden Verfahrungsweisen erwiesen sich wegen Abgangs eines scharfen Farbenumschlags als unzuverlässig. Hingegen stellte sich die Bestimmung der zweifach sauren Phosphate als ein geeignetes Maass der Acidität heraus, da, wie Lieblein fand, die Anwesenheit von Säuren selbst geringerer Affinität, zum Beispiel der Harnsäure, in einer entsprechenden Zunahme der zweifach sauren Phosphate zum Ausdruck kommt. Zu diesem Zwecke erwies sich das von E. Freund[3]) angegebene Verfahren, das auf Bestimmung der gesammten Phosphorsäure einerseits, der Phosphorsäure der durch Chlorbaryum nicht fällbaren, zweifach sauren Phosphate anderseits und Berechnung der einfach sauren Phosphate aus der Differenz beruht, als gut verwendbar. Nur bedürfen die erhaltenen Werthe einer Correctur. Da, wie Lieblein nachweist, bei Ausfällen von einfach saurem Phosphate mit Chlorbaryum etwa 3% in Form von zweifach saurem Salz in Lösung bleiben, so ist der gefundene Phosphorsäurewerth des einfach sauren Salzes um diese Grösse zu erhöhen und die gleiche Zahl von dem ermittelten Phosphorsäurewerth der zweifach sauren Phosphate in Abzug zu bringen.

Bestimmung des Chlors im Harn. Mohr's Titrirverfahren lässt sich bekanntlich nicht unmittelbar auf den Harn anwenden. E. Bödtker[4]) findet, dass sich die betreffenden Schwierigkeiten völlig umgehen lassen, wenn man den Harn zunächst bei Anwesenheit von Säure mit überschüssigem Silbernitrat ausfällt, im Filtrat aber nach dem Neutralisiren den Silberüberschuss zurückmisst. 10 *cc* eiweissfreien Harns werden in einem 100 *cc*-Messkölbchen mit 5 *cc* Salpetersäure (von 1,18 spec. Gew.) und 50

[1]) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **20**, 52.
[2]) Diese Zeitschrift **33**, 495.
[3]) Daselbst **32**, 513.
[4]) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **20**, 193.

$^1/_{10}$Normal-Silberlösung versetzt, nach völliger Abscheidung der Niederschläge auf 100 *cc* aufgefüllt, gut geschüttelt und durch ein trockenes Filter gegossen. Vom Filtrate bringt man 20 *cc* und die gleiche Menge Wasser in ein etwa 200 *cc* fassendes Erlenmeyer'sches Kölbchen und setzt vorsichtig, zuletzt tropfenweise chlorfreie Magnesiamilch, durch Aufkochen von 10 *g* Magnesia mit 350 *cc* Wasser erhalten, bis zur schwachen Trübung der Flüssigkeit zu. Ergibt die Prüfung mit Lackmus keine saure Reaction mehr, so wird kaltgesättigte Kaliumchromatlösung (1 Tropfen) zugefügt und mit $^1/_{10}$Normal-Chlornatriumlösung bis zum Verschwinden der vom chromsauren Silber herrührenden Rothfärbung austitrirt.

Bei Zufügen von zuviel Magnesia, sowie bei längerem Zuwarten kann es zur Abscheidung von Silberoxyd und damit zu geringerer Deutlichkeit der Endreaction kommen.

Bestimmung des Harnstoffs. In einer längeren Reihe von an Harnproben ausgeführten Vergleichsbestimmungen fand Oechsner de Coninck[1]) mittelst des Hypobromit- und des Hypochloritverfahrens gut übereinstimmende Werthe. Ueber das letztere macht er genauere Angaben. Die verwendete Lösung von unterchlorigsaurem Salz stellt er durch Mischen einer filtrirten Lösung von 60 *g* frischen Chlorkalks in 600 *cc* ausgekochten Wassers mit einer Lösung von 120 *g* Soda in 300 *cc* Wasser, gründliches Schütteln, Abfiltriren des ausgeschiedenen kohlensauren Kalks und Verdünnen auf 1 Liter her. Bei Ausführung der Titrirung bringt er 10 *cc* des filtrirten Harns in ein Kölbchen von 185 bis 200 *cc* Fassungsraum, füllt mit der Hypochloritlösung auf und verschliesst mit einem Stopfen, der ein mit ausgekochtem Wasser gefülltes Entwicklungsrohr trägt. Durch sehr vorsichtiges Erwärmen wird die Gasentwicklung eingeleitet, nur zum Schlusse, wenn sie merklich nachlässt, wird stärker erhitzt. Der Stickstoff wird über Wasser in einem graduirten Cylinder aufgefangen, gewaschen und gemessen.

Ferner sei hier auf ein von A. G. Barbèra[2]) beschriebenes neues Ureometer aufmerksam gemacht, das die Zersetzung des Harnstoffs mit Bromlauge unter Quecksilberverschluss auszuführen gestattet.

---

[1]) Comptes rendus de la soc. biol. 1894 [10], **1**, 457.

[2]) Annali di chimica e di farmacologia **15**, 343.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **H. Bayerlein.**

Ueber das Atomgewicht des Wismuths hat R. Schneider[1]) eine neue Experimentaluntersuchung angestellt, zu welcher ihn der Umstand veranlasste, dass der früher von ihm gefundene[2]) und später von Marignac[3]) bestätigte Werth 208 keine allgemeine Annahme gefunden hat, sondern meist der Dumas'sche Werth 210 gebraucht wird. Hinsichtlich der Gründe, welche gegen letzteren, sowie den Classen'schen[4]) Werth 208,9 (O = 16) von Schneider[5]) bereits früher angeführt sind, verweisen wir auf die entsprechenden Referate.

Die jetzt mitgetheilten Versuche gründen sich auf die von dem Verfasser auch früher benutzte Methode der Ueberführung des metallischen Wismuths in Oxyd. Weiterhin hat der Verfasser auch Versuche angestellt, um das Atomgewicht des Wismuths aus dem Dreifachjodwismuth abzuleiten, sie sind jedoch noch nicht abgeschlossen, so dass wir hinsichtlich derselben nur auf das Original verweisen können.

Als Ausgangsmaterial wählte Schneider ein aus dem metallischen Wismuth[6]) der sächsischen Blaufarbenwerke im Grossen hergestelltes, den Anforderungen der Pharmakopoee entsprechendes Wismuthsubnitrat, welches er in folgender Weise weiter reinigte.

Er löste etwa 150 *g* in der eben erforderlichen Menge Salpetersäure, übersättigte mit Ammoniak, gab Schwefelammonium im Ueberschuss zu und digerirte den Niederschlag längere Zeit mit letzterem. Hierauf filtrirte er, behandelte das ausgewaschene Schwefelwismuth zur Entfernung von Schwefeleisenspuren mit verdünnter Salzsäure, wusch wieder aus, trocknete, löste in starker Salpetersäure, decantirte von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und verdampfte zur Trockne. Der hierbei erhaltene Rückstand wurde, in Wasser vertheilt, so lange mit überschüssiger, aus Natrium bereiteter, ganz kieselsäurefreier Natronlauge behandelt, bis im Filtrat keine Spur von Schwefelsäure mehr nachzuweisen war.

---

1) Journ f. prakt. Chemie [N. F.] **50**, 461.
2) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie **82**, 303.
3) Vergl. diese Zeitschrift **23**, 120.
4) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 504.
5) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 648 und **30**, 395.
6) Dasselbe enthielt nach früheren Analysen des Verfassers 99,745 % Wismuth.

Das Wismuthoxyd wurde nun nach sorgfältigem Auswaschen in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Krystallisation eingedampft, die Krystalle wurden mit verdünnter Salpetersäure gewaschen und in bekannter Weise in das basische Nitrat verwandelt. Dieses wurde nochmals in Salpetersäure gelöst, wieder zur Krystallisation gebracht und in basisches Nitrat verwandelt, mit dem schliesslich nochmals dieselbe Operation durchgeführt wurde.

Zuletzt wurde das basische Nitrat durch Glühen in Oxyd und dieses durch Erhitzen im reinen Wasserstoffstrom in Metall übergeführt. Das Metall schmolz Schneider nochmals im Wasserstoffstrom um und liess es in diesem Gase erkalten. Bei sorgfältiger, auch spectroskopischer, Prüfung erwies sich das metallische Wismuth als frei von fremden Stoffen und wurde zur Atomgewichtsbestimmung in folgender Weise benutzt.

Eine abgewogene Menge des Metalles wurde in Fragmenten von Linsengrösse in reinster Salpetersäure von 1,15 spec. Gewicht in einem Kölbchen gelöst, dessen Mündung mit einem 60 *cm* langen und 1,5 *cm* weiten Aufsatzrohr versehen war. Das Aufsatzrohr ragte mit seinem unteren etwas verjüngten Ende etwa 2 *cm* tief in den Hals des Kölbchens und war so eingepasst, dass der Zwischenraum im Kolbenhals durch einen Tropfen Wasser vollständig abgesperrt wurde, so dass die sich entwickelnden Gase nur durch das Aufsatzrohr entweichen konnten.

Die Lösung des Wismuths in Salpetersäure wurde in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis der Tiegelinhalt beim Erkalten erstarrte.[1] Hierauf wurden 5—10 *cc* Wasser zugesetzt und wieder auf dem Wasserbade eingedampft. Durch öfteres Wiederholen dieses Wasserzusatzes gelang es, fast alles salpetersaure Wismuthnitrat in basisches Salz überzuführen. Dieses schmolz bei dem weiteren Erhitzen im Luftbade nicht mehr, sondern erweichte nur, so dass die Gefahr eines Verlustes durch Spritzen wesentlich herabgemindert war.

Der Tiegel wurde nun im Luftbade unter langsamer Steigerung der Temperatur und unter Ueberleitung eines Luftstroms weiter erhitzt. Da hierbei Salpetersäuredämpfe entwichen, so wurde, um Verluste zu vermeiden und die Salpetersäure abzuleiten, in den Tiegel ein Trichter mit dem weiten Ende nach unten eingesetzt, dessen zweimal gebogenes langes Ansatzrohr in den Tubus einer Retorte eingefügt war, deren

[1] Der Verfasser hat durch besondere Versuche nachgewiesen, dass chlorfreie Wismuthnitratlösung ohne Wismuthverlust bei 95—100° C. verdunstet werden kann.

Hals mit einem sehr verdünnte Salpetersäure enthaltenden Kaliapparat in Verbindung stand. Das andere Ende dieses Kugelapparates war mit einem Aspirator verbunden. Als im Bauch der Retorte rothe Untersalpetersäuredämpfe auftraten, wurde das Erhitzen im Luftbade unterbrochen und der bedeckte Tiegel über freier Flamme erhitzt. Die Temperatur wurde dabei äusserst langsam und vorsichtig gesteigert und zuletzt so lange bei beginnender Rothguth erhalten, bis der Tiegelinhalt durch die ganze Masse gleichmässig braun gefärbt erschien, und zwei einander folgende Wägungen genau das gleiche Gewicht ergaben.

Die beim Erhitzen im Luftbade mit den Salpetersäuredämpfen übergehenden geringen Mengen von Wismuth wurden besonders als Wismuthoxyd bestimmt. Die Mengen des letzteren schwankten zwischen 0,001 und 0,0035 *g*. Unter Hinzurechnung derselben zur Hauptmenge wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate erhalten.

Versuch	Angewandt Wismuth *g*	Erhalten Wismuthoxyd *g*	Wismuth %	Sauerstoff %	Atomgewicht (O = 16)
I	5,0092	5,5868	89,661	10,339	208,14
II	3,6770	4,1016	89,648	10,352	207,84
III	7,2493	8,0854	89,659	10,341	208,09
IV	9,2479	10,3142	89,662	10,338	208,15
V	6,0945	6,7979	89,653	10,347	207,94
VI	12,1588	13,5610	89,660	10,340	208,11
		Mittel:	89,657	10,343	208,05

Diese Zahl, welche man bei der Höhe des Atomgewichts ohne weiteres auf 208 abrunden kann bestätigt die frühere Bestimmung Schneiders, sowie Marignacs[1]). Hinsichtlich der von anderen Autoren gefundenen höheren Werthe bemerkt der Verfasser, dass bei den angewandten Methoden die Fehlerquellen überwiegend in möglichen Verlusten beständen und dass jeder Verlust dabei das Atomgewicht zu hoch erscheinen lassen müsse.

Die von den einzelnen Autoren gefundenen niedrigsten Werthe erscheinen ihm als die richtigsten und diese nähern sich alle der Zahl 208.

Die Atomgewichte des Nickels und Kobalts, über welche Clemens Winkler vor kurzem[2]) Mittheilungen machte, hat derselbe Verfasser

[1]) Eine weitere Bestätigung findet dieser Werth durch die von Dr. Julius Löwe ausgeführten Bestimmungen. Letzterer erhielt als Mittel die Zahl 207,845 (O = 16). — Diese Zeitschrift **22**, 498. W. F. u. H. B.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 623.

jetzt [1]) nochmals nach einer anderen Methode bestimmt und zwar wesentlich um zu entscheiden, ob in der That dem Kobalt das höhere Atomgewicht zukomme, da nach dem sonstigen Verhalten auf Grund des periodischen Gesetzes eher zu vermuthen wäre, dass Nickel das höhere Atomgewicht besitzt, und da bei den letzten Bestimmungen in Folge der Bildung kleiner Mengen basischen Kobaltchlorürs doch nicht jeder Zweifel an der Zulässigkeit der angewandten Methode ausgeschlossen ist.

Der Verfasser gründet seine neuen Bestimmungen auf die Ermittelung der Menge Jod, die zum Auflösen des elektrolytisch abgeschiedenen Metalls nöthig ist. Behandelt man solches mit überschüssiger Jod-Jodkaliumlösung und titrirt das unverbrauchte Jod mit Natriumthiosulfat zurück, so lässt sich die zum Lösen des Metalls erforderliche Jodmenge leicht ermitteln.

Das elektrolytisch abgeschiedene Nickel erwies sich bei Vorversuchen stets durchaus metallisch, während das Kobalt sehr geringe Mengen Oxydhydrat enthielt.

Aus diesem Grunde verfuhr Winkler zur Darstellung des reinen Metalles in der Art, dass er eine Kobaltlösung solange elektrolysirte, bis sich das Metall in Gestalt dünnen Bleches von der Unterlage ablöste. Dieses erschien auf der dem Platin zugewandten Seite vollkommen blank, auf der entgegengesetzten dagegen mattgrau und mehr oder minder angelaufen. Zur Entfernung des Oxydgehaltes wurde es im reinsten Wasserstoffstrom zur Rothgluth erhitzt und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Es zeigte nun eine gleichmässig metallische Oberfläche und wurde von Jodlösung ohne irgendwelchen Rückstand aufgenommen.

Trotzdem das durch Elektrolyse gefällte Nickel sich bei den Vorversuchen stets rein erwies, wurde es doch der gleichen Behandlung im Wasserstoffstrom wie das Kobalt unterworfen.

Das zur Lösung der so gewonnenen Metalle verwandte Jod wurde aus Jodum purissimum des Handels dargestellt. Nachdem es mit 10 Procent frisch geglühtem Jodkalium, innig zusammengerieben, mehrere Wochen lang im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure bei Luftleere getrocknet war, wurde es in einer Retorte mit schief aufwärts gerichtetem Halse langsam sublimirt, wobei es in grossen Krystallblättern erhalten wurde, die in einem vollkommen trocknen, dicht schliessenden Stöpselglase zum Gebrauche aufbewahrt wurden.

Die zur Untersuchung bestimmten Mengen Metall wurden in mit eingeschliffenen Stopfen versehenen Wägegläschen abgewogen, hierauf auf 1 Gewichtstheil Metall circa 5 Gewichtstheile Jod in einem ebenfalls

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie 8, 1; vom Verfasser eingesandt.

mit eingeschliffenem Glasstopfen verschlossenen Wägegläschen gen
gewogen, hierzu gleich viel Jodkalium in Gestalt einer 40-pro
Lösung aus einer Pipette zufliessen gelassen und dann die abg
Menge des Metalls zugefügt. Das Ganze blieb im verschlossenen Z
einen Tag lang stehen, nach welcher Zeit die Auflösung der
ruhig und ohne jede Gasentwicklung erfolgt war.

In dieser Lösung wurde nun der Ueberschuss an Jod mi
von Natriumthiosulfat und Stärkelösung maassanalytisch bestimn
Thiosulfatlösung war von annähernd $^1/_{10}$ normaler Stärke (25 *g* in
ihr Wirkungswerth wurde mit abgewogenen Mengen des reine
welches im Wägegläschen mit Jodkalium gelöst wurde, ermitte
zwar wurden die Jodmengen so gewählt, dass zur Titerstellu
zur Rücktitrirung bei den Versuchen annähernd gleich viel Th
lösung verbraucht wurde, so dass in beiden Fällen unter m
gleichen Verhältnissen die Titrationen ausgeführt wurden.

Die erhaltenen Resultate sind in folgenden zwei Tabellen zus
gestellt.

1. Nickel.

Nr.	Angewandtes Nickel *g*	Angewandtes Jod *g*	Verbrauch an thioschwefelsaurem Natron 1 *cc* = 0,012645 *g* J. *cc*	Verbrauchtes Jod *g*	A ge
1	0,5144	2,4862	21,25	2,217494	58
2	0,4983	2,4688	25,33	2,148502	58
3	0,5265	2,4875	17,30	2,268742	58
4	0,6889	3,2752	24,08	2,970709	58
5	0,6876	3,2914	25,74	2,965918	59

Mittel: 58

2. Kobalt.

Nr.	Angewandtes Kobalt *g*	Angewandtes Jod *g*	Verbrauch an thioschwefelsaurem Natron 1 *cc* = 0,012645 *g* J. *cc*	Verbrauchtes Jod *g*	A ge
1	0,4999	2,4810	27,85	2,128837	59
2	0,5084	2,4903	25,35	2,166750	59
3	0,5290	2,4846	18,21	2,254335	59
4	0,6822	3,2966	30,70	2,908399	59
5	0,6715	3,2722	32,47	2,861617	59

Mittel: 59

Eine zweite Versuchsreihe hat der Verfasser nach Verlauf mehrerer Monate nach denselben Principien vorgenommen. Dieselbe wurde mit neu hergestellten Metallen, frisch bereitetem reinsten Jod und einer neuen Auflösung von thioschwefelsaurem Natron durchgeführt.

Die elektrolytische Abscheidung der Metalle geschah nach den neuesten Erfahrungen der Pfannenstieler Blaufarbenwerke.

Zur Darstellung des Nickels wurde eine Lösung von reinstem schwefelsauren Nickel verwendet, die 32,8400 *g* Nickel im Liter enthielt. Die der Elektrolyse unterworfene Flüssigkeit bestand aus 200 *cc* der Nickelsulfatlösung, 30 *g* schwefelsaurem Ammon, 50 *g* Ammoniak vom specifischen Gewicht 0,905 und 250 *cc* Wasser. Als Kathode diente ein starkes, polirtes Nickelblech (9,7 *cm* und 7,9 *cm* breit) als Anode ein eben solches Platinblech, der Strom hatte bei 2,8 Volt Spannung eine Stärke von 0,8 Amp. Das abgeschiedene Nickel wurde in Form dünner Blättchen erhalten, die sich, wenn sie eine bestimmte Stärke erlangt hatten, freiwillig von ihrer Unterlage loslösten. Es zeigte weisse, glänzende Farbe, die im Vergleich mit der des Kobalts einen Stich ins Gelbe erkennen liess. Durch Glühen im sorgfältigst gereinigten Wasserstoffstrom erlitt es nicht die geringste Gewichtsveränderung, ein Beweis, dass das elekrolytisch gefällte Nickel wirklich rein metallische Beschaffenheit besessen hatte.

Das Kobalt wurde aus reinem Kobaltsulfat dargestellt, welches gemengt mit schwefelsaurem Ammon durch Erhitzen von Purpureokobaltchlorid mit Schwefelsäure erhalten wurde. Die wässerige Lösung enthielt 11,6400 *g* Kobalt im Liter. Das Metall wurde durch Elektrolyse aus einer Flüssigkeit abgeschieden, die bei der ersten Darstellungsweise aus 100 *cc* der Kobaltsulfatlösung, 30 *g* schwefelsaurem Ammon, 30 *g* Ammoniak vom specifischen Gewicht 0,905 und 500 *cc* Wasser bestand. Als Kathode und Anode dienten Platinbleche (9,4 *cm* lang, 5,9 *cm* breit), die Stromstärke betrug bei 3,0 Volt Spannung 0,7 Amp. Es wurden 8,1330 *g* Metall erhalten, deren Oxydgehalt durch Glühen im Wasserstoffstrom entfernt wurde, die quantitative Bestimmung ergab, dass 0,32 % der gesammten Kobaltmenge als Oxyd abgeschieden worden waren.

Bei einer zweiten Art der Abscheidung des Kobaltes durch Elektrolyse bestand der Elektrolyt aus 250 *cc* der Kobaltsulfatlösung, 30 *g* schwefelsaurem Ammon, 50 *g* Ammoniak vom specifischen Gewicht 0,905 und 250 *cc* Wasser. Als Kathode diente ein polirtes Nickelblech (9,0 *cm* lang, 7,6 *cm* breit), als Anode ein Platinblech; die Stromstärke betrug

bei 3,2 Volt Spannung 0,8 Amp. Erhalten wurden 2,90 *g* Kobalt. Durch Glühen im Wasserstoffstrom wurde auch dieses Product von seinem Oxydgehalt befreit, es enthielt 0,21 % der gesammten Kobaltmenge als Oxyd.

Die Farbe des im Wasserstoff geglühten Kobalts erschien im Vergleich mit dem Nickel ausgesprochen blauweiss, ähnlich derjenigen des Zinks.

Die mit den so dargestellten Metallen erhaltenen Resultate sind im folgenden Tabellen zusammengestellt.

1. Nickel.

Nr.	Angewandtes Nickel *g*	Angewandtes Jod *g*	Verbrauch an thioschwefelsaurem Natron 1 *cc* = 0,012610 *g* J. *cc*	Verbrauchtes Jod *g*	Atom-gewicht
1	0,5120	2,4461	19,07	2,205627	**58,7436**
2	0,5200	2,4628	17,66	2,240107	**58,7432**
3	0,5246	2,4777	17,27	2,259925	**58,7432**

Mittel: **58,7433**

2. Kobalt.

Nr.	Angewandtes Kobalt *g*	Angewandtes Jod *g*	Verbrauch an thioschwefelsaurem Natron 1 *cc* = 0,012610 *g* J. *cc*	Verbrauchtes Jod *g*	Atom-gewicht
1	0,5185	2,3996	15,06	2,209694	**59,3798**
2	0,5267	2,4190	13,83	2,246037	**59,3480**
3	0,5319	2,5111	19,22	2,268736	**59,3294**

Mittel: **59,3507**

Als Durchschnitt aus sämmtlichen nach der Jodmethode **erhaltenen** Resultaten ergibt sich als Atomgewichtszahl für Nickel **58,7155 und** für Kobalt **59,3678** (bezogen auf Wasserstoff = 1 und Jod = 126,53), welche Werthe nach der Ansicht Cl. Winkler's als die **wirklichen** Atomgewichte diesser Metalle zu betrachten sind.

Nachruf.

Am 5. April d. J. starb in Folge eines Herzschlages

Herr Professor Dr. Eugen Borgmann,

der seit nahezu 18 Jahren an meinem Laboratorium als mein treuer Mitarbeiter thätig war und den Lesern dieser Zeitschrift durch eine Reihe von Arbeiten, namentlich auf dem Gebiete der Untersuchung des Weines, des Bieres und der Gewürze bekannt ist.

Borgmann, der sich nach Beendigung seiner Studien anfangs der Technik zugewandt hatte, trat, da er dort seine Befriedigung nicht fand, im Jahre 1877 in mein Laboratorium, und zwar zunächst als Assistent von Professor Dr. Neubauer ein.

Er betheiligte sich an dessen Arbeiten über Wein und hat, als Neubauer bald darauf starb, die nunmehr an mein Untersuchungslaboratorium wieder enger angegliederte Station für Nahrungsmittel- und speciell Weinuntersuchung mit mir, und seit 1884 auch mit meinem Sohne Dr. Wilhelm Fresenius, gemeinsam geleitet.

Ausser den bereits oben erwähnten wissenschaftlichen Abhandlungen, welche Borgmann theils allein, theils gemeinsam mit Neubauer, mit mir und mit W. Fresenius veröffentlichte, hat er in dieser Stellung namentlich auch seine Anleitung zur chemischen Analyse des Weines geschrieben, die mit Recht in weiten Kreisen Anerkennung gefunden hat.

Seine litterarische Thätigkeit erstreckte sich ferner auf die Uebersetzung des Pasteur'schen Werkes über Essig, die Bearbeitung des systematischen Gangs der Harnanalyse für die 8. Auflage des Neubauer'schen Werkes über die Analyse des Harns, auf die Bearbeitung des Kapitels Wein in der Anleitung zur

chemisch-technischen Analyse von **Post**, 2. Auflage, und auf Referate über Gährung und Technisches in **Biedermann's** agriculturchemischem Centralblatt.

Am hiesigen Laboratorium hielt er seit **Neubauer's** Tode die Vorlesungen über chemische Technologie, ferner während einer Reihe von Jahren Vorlesungen über Mikroskopie und seit 1884 gemeinsam mit H. **Fresenius**, W. **Fresenius** und E. **Hintz** Vorlesungen über die Chemie der Nahrungsmittel, Genussmittel und Gebrauchsgegenstände.

Borgmann, dem im Jahre 1890 der Professortitel verliehen wurde, betheiligte sich auch mit Eifer an den Bestrebungen der freien Vereinigung der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie und der freiwilligen Commission zur Bearbeitung der chemischen Weinstatistik von Deutschland.

Im Jahre 1892 wurde **Borgmann** von seiten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes als Mitglied der 2. Commission zur Berathung einheitlicher Weinuntersuchungsmethoden berufen.

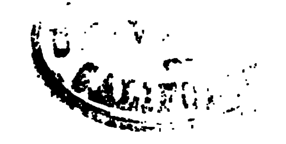
Borgmann's Kräfte waren in den letzten Jahren durch das Herzleiden, welches schliesslich seinen plötzlichen Tod verursachte, wesentlich geschwächt; aber er wollte die ihm lieb gewordene Thätigkeit nicht aufgeben und hat noch bis zum letzten Tage seines Lebens im Laboratorium gewirkt.

Was aber die Persönlichkeit **Borgmann's** neben seinem wissenschaftlichen Streben und seiner Pflichttreue namentlich charakterisirte, war sein liebenswürdiges Wesen, das ihm in weiten Kreisen Freunde erwarb.

Und so bin ich sicher, dass nicht nur bei mir und den Angehörigen meines Laboratoriums, sondern auch bei allen, die ihn näher gekannt haben, das Andenken **Eugen Borgmann's** allezeit in Ehren bleiben wird.

Wiesbaden, im Juni 1895.

Dr. R. Fresenius,
Geh. Hofrath und Professor.



Beiträge zur Analyse von Most und Wein.

Von

A. Halenke und **W. Möslinger.**

Behufs Aufstellung einer grundlegenden analytischen Statistik der deutschen Weine sind, wie in den meisten Weinbaugebieten Deutschlands, so auch in demjenigen der Rheinpfalz, seit 1886 alljährlich eine grosse Anzahl von Untersuchungen ausgeführt worden. Dieselben waren die Veranlassung und boten zugleich reichliche Gelegenheit, die in Betracht kommenden Methoden kritisch zu studiren, die ihnen anhaftenden Fehler durch Einhaltung bestimmter und gleichmässiger Bedingungen einzuschränken, oder, wo die Mängel der seitherigen Methoden allzu deutlich deren Unbrauchbarkeit darthaten, durch Einführung neuer Methoden dem Ziele näher zu kommen.

Wenn wir dabei auf die eingehende Untersuchung der Moste, also der frischen, noch unvergohrenen Traubensäfte, höheren Werth legten, als dies bis dahin im Allgemeinen der Fall gewesen, so leitete uns dabei der Gedanke erstens, dass es zweifellos leichter ist, weil sicherer zu überwachen, reine, völlig unveränderte Moste einer bestimmten Gemarkung oder einer besonderen Traubensorte zu erhalten, als in der Folge gleich reine, unveränderte Weine, und zweitens, dass zur Entscheidung gewisser, die Veränderungen durch die Vorgänge der Reifung und der Gährung betreffenden Fragen die genaue Feststellung der einzelnen Bestandtheile im Moste zum Ausgangspunkt genommen werden muss, wenn diese Veränderungen nicht eben blos qualitativ, sondern, was nicht weniger wichtig, auch quantitativ erforscht werden sollen.

In erster Linie musste hierzu mit jenem beschränkten Umfange der Untersuchung gebrochen werden, den man zumeist bei Mosten für ausreichend erachtete: der Feststellung des specifischen Gewichtes (Oechslegrade) und des Säuregehaltes, wozu allenfalls noch die Er-

mittelung des Zuckergehaltes auf gewichtsanalytischem oder titrimetrischem Wege trat. Das Interesse an dem weiteren Schicksale der den Most zusammensetzenden Substanzen zwang uns vielmehr, den Kreis der Untersuchungen von Herbst zu Herbst zu erweitern, ohne dass übrigens diese Untersuchungen bis jetzt irgendwie erschöpfende genannt werden könnten. So fehlt, um nur Eines hervorzuheben, auch in den umfangreichen Untersuchungen der Moste vom Jahrgange 1892, die in Tabelle A[1]) zusammengestellt sind, die wichtige Gruppe der stickstoffhaltigen Substanzen gänzlich, und es verbergen sich diese, zusammen mit den gleichfalls nicht berücksichtigten Gummi- und Pectinsubstanzen, hinter dem ungewissen Begriffe des »Nichtzuckers«, beziehungsweise »neutralen Nichtzuckers«. Für die Beantwortung der Fragen, welche uns zu diesen Untersuchungen bewogen, konnte aber von der Ermittelung auch der stickstoffhaltigen Substanzen abgesehen werden.

Die unabweisbar sich aufzwingende Erkenntniss, dass auch für die Untersuchungen der Moste, wie für diejenigen der Weine, einheitliche Methoden befolgt werden müssen, wenn anders die Resultate der einzelnen Beobachter an verschiedenen Jahrgängen und in den verschiedenen Weinbaugebieten direct vergleichbar und werthvoll erscheinen sollen, hat zu Vorschlägen unsererseits geführt, welche in den Beschlüssen der Commission der Bearbeiter einer deutschen Weinstatistik (Sitzungen der Subcommission am 19. September 1892 zu Heidelberg und 10. August 1893 zu Neustadt a. d. Haardt, sowie der Plenarcommission vom 20. Mai 1893 zu Heilbronn) Ausdruck und Annahme fanden. Wir erwähnen dies lediglich deshalb, weil in den dieser Zeitschrift beigegebenen Berichten über die Arbeiten jener Commission ausdrücklich auf unsere demnächst zu veröffentlichende Arbeit hingewiesen ist.[2])

In Nachstehendem geben wir also diejenigen Erfahrungen wieder, welche zu jenen Vorschlägen führten und nach einander in den verschiedenen Herbsten gewonnen wurden. In ihrer Gesammtheit zur Anwendung gebracht wurden sie zum ersten Male bei den Untersuchungen der Pfälzer Moste des Herbstes 1892, deren Ergebnisse sich in der beigegebenen Tabelle A vereinigt finden. Die Behandlung des Gegenstandes lehnt sich demgemäss am einfachsten und wohl auch zweckmässigsten an die Einreihungen dieser Tabelle an; wir werden zu zeigen haben, auf

1) Am Schluss des Heftes.

2) Diese Zeitschrift **32**, 647, 649, 651, 652.

:lchem Wege und nach welchen Methoden die darin aufgeführten Beundtheile der Moste bestimmt worden sind. Es wird dabei Gelegenit gegeben sein, wo dies erforderlich und angängig, den Kreis der :trachtung auch auf die Untersuchung der Weine auszudehnen.

Allgemeines.

Die ausserordentlich rasche und weitgehende Veränderlichkeit des ischen Traubensaftes bringt es mit sich, dass bei der Untersuchung :sselben ganz bestimmte Rücksichten obwalten müssen, von deren geuer Befolgung der schliessliche Werth der ganzen Untersuchung abingig ist.

Man kann allerdings eine hinlängliche Haltbarkeit des Mostes urch Zusatz von antifermentativen Mitteln herbeiführen, und es sind ı dieser Hinsicht bereits positive Vorschläge gemacht (z. B. Kulisch ı Geisenheim: Zusatz von Senföl), die durchaus Beachtung verdienen. Vir haben jedoch auf die Anwendung solcher Substanzen verzichtet, um eren Einfluss auf die Zusammensetzung der Flüssigkeit, so minimal er uch meist sein mag, völlig auszuschliessen.

Um so dringender ergab sich die Nothwendigkeit, durch sorgältige Filtration in jedem Einzelfalle eine wenigstens auf ganz urze Zeit haltbare, klare Flüssigkeit von gleichmässiger Beschaffenheit herzustellen, deren Austheilung zum Zwecke der einzelnen Bestimmungen alsdann sofort und, wenn einmal begonnen, ohne Unterbrechung erfolgte. Es wurden demgemäss nach Beendigung der Filtration und Mischung des Filtrats stets sofort und — so gut wie gleichzeitig — in Angriff genommen die Bestimmungen:

1. des specifischen Gewichts,
2. des Alkohols (Destillation),
3. der Polarisation,
4. des Zuckers (fast durchgehends im Filtrat von 3),
5. der Trockensubstanz,
6. der Gesammtsäure,
7. der Gesammt-Weinsteinsäure,
8. der freien Weinsteinsäure (zugleich der Mineralbestandtheile und der Alkalinität derselben),
9. der Phosphorsäure.

abei wurden die Bestimmungen ad 1, 2, 4, 5, 6, 7 ohne Unterechung in einem Zuge zu Ende geführt, während die Flüssigkeiten

ad 8 und 9, wenn einmal im frischen Zustande abpipettirt, in leicht bedeckten Gläsern einstweilen bei Seite gestellt werden konnten. Auch die zu 3, beziehungsweise 4, abgemessene und mit Bleiessig gefällte Flüssigkeit ist, auch unfiltrirt, einige Tage über unverändert haltbar.

Wir machen auf die Nothwendigkeit der Herstellung klarer und homogener Flüssigkeiten und der gleichzeitigen Inangriffnahme der analytischen Bestimmungen der in gegenseitiger Abhängigkeit (von einander) befindlichen Bestandtheile mit allem Nachdruck aufmerksam — auch auf die Gefahr hin, Selbstverständliches zu sagen. Die gleiche Rücksicht gilt für Wein in jugendlichem Alter, während oder kurz nach der Hauptgährung bis nahe gegen den ersten Abstich hin; in späteren Stadien ist eine solche Rücksichtnahme nicht mehr in gleichem Maasse erforderlich.

Die Art der Erhebung und Entnahme der Proben, an sich von ungemeiner Wichtigkeit für die Tragweite der aus den vergleichenden Untersuchungen von Most und Wein zu ziehenden Schlüsse, sei hier, wo lediglich Analytisches Platz finden soll, nicht Gegenstand der Erörterung. Immerhin sei hervorgehoben, dass wie in den Vorjahren, so auch im Herbste 1892, also bei den Mosten der Tabelle A, die Proben niemals aus der Bütte vor der Kelterung, sondern stets entweder vom Kelterablauf nach erstmaligem leisem Anziehen der Kelter oder aus dem zur Sammlung des Mostes bestimmten Gährfasse entnommen worden sind.

Die nicht in den Bestimmungen 1 bis 9 eingeschlossenen Positionen der Tabelle A ergeben sich aus jenen durch Rechnung, wie weiterhin zu zeigen sein wird. Alle Gewichtsangaben der Tabelle A aber beziehen sich auf die Anzahl von Grammen jeden Bestandtheils, die in 100 *cc* des untersuchten Traubensaftes enthalten waren. Das ist also dieselbe Art der Angabe, wie sie für die Weine allgemein üblich geworden ist. Sie bietet den Vortheil der directen Vergleichbarkeit der Zahlenangaben in Most und Wein: eine einfache Ueberlegung zeigt nämlich, dass bei der Umwandlung von Most in Wein das Volum der Flüssigkeit nahezu, das heisst bis auf eine zu vernachlässigende Differenz, unverändert bleibt, während das Gewicht ausserordentlich abnimmt. Die Erfahrung bestätigt das Ergebniss dieser theoretischen Erwägung.

1. Bestimmung des specifischen Gewichts (Oechslegrade) und
2. Bestimmung des Alkohols.

Ueber die Ausführung dieser Bestimmungen selbst ist nur zu bemerken, dass sie ausschliesslich durch Wägung des auf 15° C. gebrachten Mostes beziehungsweise Destillates in den bekannten enghalsigen Pyknometerkölbchen von 50 *cc* Inhalt erfolgte. Aräometrische Bestimmungen wurden grundsätzlich ausgeschlossen, eben so grundsätzlich wurde die Destillation bei allen zur Untersuchung gelangten Mosten ausgeführt.

Bezüglich der Berechnung des specifischen Gewichtes des entgeisteten Mostes, sowie desjenigen des ursprünglichen frischen Traubensaftes, sei auf die Auseinandersetzungen in dieser Zeitschrift **32**, 648 und 649 verwiesen.

Zur Ermittelung der Gramme Alkohol in 100 *cc* Most oder Wein sind die bisherigen Tabellen von Hehner, Baumhauer etc. nicht direct verwendbar. Es muss vielmehr in jedem Falle eine Umrechnung vorgenommen werden, die darin besteht, dass man die aus der Tabelle für das betreffende specifische Gewicht abgelesenen Volumprocente mit dem specifischen Gewicht des absoluten Alkohols bei 15° C. multiplicirt. Erst in den nachträglich erschienenen Alkoholtafeln von Windisch findet sich eine dritte Columne, welche die unmittelbare Entnahme der entsprechenden Zahlenwerthe gestattet.

3. Polarisation und
4. Bestimmung des Zuckers und Berechnung von Lävulose und Dextrose.

Polarisation und Zuckerbestimmung wurden in ein und derselben Lösung ausgeführt. Das erscheint besonders dann angezeigt, wenn aus dem Ergebniss beider eine Berechnung der beiden in der Traube vorhandenen Zuckerarten vorgenommen werden soll, weil auf solche Weise eine Reihe kleiner Fehler, welche in dem verschiedenen Abmessen, dem Einflusse der Temperatur, der Volumveränderung durch den Bleiessig-Niederschlag u. s. w. hinzukommen, von vornherein vermieden sind.

100 *cc* Most (Süsswein etc.) wurden in einem Kölbchen mit 10 *cc* officinellen Bleiessigs versetzt, gemischt und filtrirt.

Ein Theil des klaren Filtrates dient zur Polarisation im 220 *mm* Rohr des Landolt-Lippich'schen Apparates, der von allen in die Praxis übergegangenen Polarisations-Instrumenten zweifellos das weitaus vollkommenste in Einrichtung wie Leistung ist. Die Temperatur der

Flüssigkeit wurde vor der Ablesung auf 15° C. gebracht und während derselben mittelst des Wassermantels genau auf dieser Höhe erhalten. Die Ablesung erfolgte bis auf circa 0,01° genau.

Von dem Reste des klaren Filtrates wurden zur Zuckerbestimmung mittelst geprüfter Pipette 20 *cc* in einen Halbliterkolben abgemessen, etwa 5 *cc* gesättigter Glaubersalzlösung — ein sicherer Ueberschuss — und so viel Cubikcentimeter Normalkali hinzugefügt, als der Rechnung nach erforderlich waren, um die Flüssigkeit gerade deutlich alkalisch zu machen. Alsdann wurde rasch mit Wasser aufgefüllt und filtrirt. 25 *cc* des Filtrates dienten nunmehr zur Zuckerbestimmung nach Meissl unter Benutzung seiner für Invertzucker aufgestellten Tabelle (siehe diese Zeitschrift **32**, 650, beziehungsweise **22**, 591).

Unter der Voraussetzung, dass in der durch Bleiessig geklärten Lösung von polarisirenden und reducirenden Substanzen lediglich Lävulose und Dextrose sich vorfinden, einer Voraussetzung, welcher der heutige Stand unserer Kenntnisse des Traubensaftes nichts Positives entgegenzusetzen hat, lässt sich aus den beiden Daten, Polarisation und Gesammtmenge des Zuckers, die Menge jeder einzelnen Zuckerart in einfachster Weise berechnen, sobald das specifische Drehungsvermögen derselben für sich und in ihren Mischungen bei der innegehaltenen Beobachtungstemperatur und der obwaltenden Concentration hinreichend genau bekannt ist.

Aus den Angaben von Tollens[1]) und den neuerlichen Arbeiten von Gubbe[2]) und von Ost[3]) folgt, dass bei 15° C. und einem Gehalt der Lösung von ungefähr 10 % der betreffenden Zuckerart das Drehungsvermögen von 1 *g* Dextrose in 100 *cc* Lösung für den Strahl D im 100 *mm* Rohr + 0,525°, dasjenige der Lävulose unter gleichen Verhältnissen — 0,955° beträgt, und dass ferner die optische Drehung der Gemische beider Zuckerarten (auch des Invertzuckers als einer Mischung von gleichen Molecülen derselben) mit dem aus der Differenz der Drehungen der einzelnen Componenten berechneten Drehungsvermögen durchaus übereinstimmt.

In Verwerthung dieser Thatsachen für den vorliegenden Zweck ergibt sich, dass die Linksdrehung α einer Lösung von s *g* Gesammt-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 2234; diese Zeitschr. **25**, 245.

[2]) Ebendaselbst **18**, 2207; diese Zeitschr. **25**, 246.

[3]) Ebendaselbst **24**, 1636.

cker in 100 *cc*, worin d *g* Dextrose und l *g* Lävulose vorhanden sind, tragen muss:

$$\alpha = 0{,}955\,l - 0{,}525\,d.$$

Da nun d = s — l, so folgt, dass

$$l = \frac{0{,}525\,s + \alpha}{1{,}48},$$

rin α also Linksdrehungsgrade im 100 *mm* Rohr der bei 15° C. gegen Natriumflamme zu polarisirenden Lösung bedeutet. Durch Abzug r berechneten Lävulose (l) vom Gesammtzucker (s) findet man die enge der Dextrose (d).

Ein Blick auf die Reihen 13 und 14 der Tabelle A lehrt, dass in en untersuchten Pfälzer Mosten von reifen Trauben des Jahrgangs 92 der Gehalt an Lävulose denjenigen an Dextrose um einen relativ gefähr gleichen, nicht unerheblichen Betrag übersteigt. Die gleiche scheinung zeigen die Untersuchungen der Vorjahre, die in den Tabellen r Weinstatistik niedergelegt sind. Hieraus würde für die analytische ite der Frage zu folgern sein, dass man die gewogenen Kupfermengen cht mittelst einer Invertzuckertabelle, sondern durch Interpolation ischen einer solchen und einer Lävulosetabelle auf Zucker zu beechnen hätte. Führt man dies wirklich aus, so zeigen die so ermitlten Werthe gegen die aus der Invertzuckertabelle entnommenen für wöhnlich so verschwindende Unterschiede, dass man von dieser Comication absehen darf. Anders und bedeutsamer gestaltet sich die che, wenn es sich um Moste edelster Auslesen oder daraus erzielte ssweine handelt. Alsdann steigt mit der Benutzung einer derartigen erpolirten Tabelle sowohl der Gesammtzucker wie die Menge der ch obiger Formel zu berechnenden Lävulose bereits recht merklich.

Die genaue Ermittelung beider Zuckerarten im Moste und im Süssin kann um deswillen Werth beanspruchen, weil, wie man seit Langem iss, die Hefe bei der Vergährung der Zuckerarten eklektisch verfährt. Uebereinstimmung hiermit zeigen die No. 5, 6, 7, 13, 14, 15, 40, 4, 105, 109 der Tabelle A, wo sich bereits erheblichere Mengen kohol gebildet hatten, eine merkliche Verschiebung des gegenseitigen rhältnisses der beiden Zuckerarten zu Gunsten der Lävulose, also ein utliches Eingreifen der physiologischen Thätigkeit der Hefe.

Auch für die Beurtheilung des Reifevorganges in der Traube mmt die analytische Ermittelung beider Zuckerarten zu wichtiger eltung. Die No. 71, 72, 73, 112 und 113 der Tabelle A zeigen ein

um so stärkeres Ueberwiegen der Dextrose und Zurücktreten der Lävulose, je jugendlicher die Trauben, die für die Zwecke dieser Untersuchung speciell ausgepresst wurden. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass noch andere Umstände auf das abnorme optische Verhalten ganz unreifer Traubensäfte Einfluss haben. — Inzwischen sind übrigens die Reifungsvorgänge der Traube Gegenstand höchst interessanter, ausführlicher Darlegungen von Seiten Barth's in Rufach geworden.

Auf alle Fälle ist die früher übliche Berechnung des Zuckers in der Traube auf Dextrose vollständig hinfällig geworden. Sie führt zu durchaus fehlerhaften Resultaten und ist darum zu verwerfen.

5. Bestimmung der Trockensubstanz.

Die Ermittelung der Gesammtmenge gelöster, nicht flüchtiger Substanz im Most ist trotz der Einfachheit der Fragestellung keine ganz leichte Aufgabe.

Die gewöhnlichen Methoden der Trocknung bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur verfangen nicht. Von dem Augenblick an, wo die wirkliche Trocknung beginnt, leitet sich ein Röstprocess ein, der sich schon äusserlich den Sinnen des Beobachters kundgibt: der Rückstand färbt sich intensiv gelb bis braun und gleichzeitig zeigt ein durchdringender Geruch den Verlust von Substanz durch Zersetzung unverkennbar an. Es bedingt hierbei keinen Unterschied, ob man den Most für sich allein oder nach Mischung mit reinem Seesand — zur Erzielung grösserer Oberfläche — der Trocknung unterwirft. Auch eine Herabsetzung der Temperatur bis auf 50° C. führt nicht zum Ziele. Abgesehen davon, dass es fast oder ganz unmöglich ist, zur nothwendigen Gewichtsconstanz zu gelangen, fallen die schliesslichen Resultate stets derartig aus, dass sie sich nicht zwanglos mit der richtig bestimmten Summe aus Zucker, Säure, Weinstein, Mineralstoffen etc. in Einklang bringen lassen, für die übrigen Nichtzuckerstoffe würde zuweilen gar nichts, immer aber ein erheblich zu niederer Zahlenwerth verbleiben.

Und doch erscheint eine zutreffende Trockensubstanzbestimmung gerade deshalb so wünschenswerth, weil sie allein eine summarische Beurtheilung jener Nichtzuckerstoffe ermöglicht, die wir nur zum Theil einzeln zu bestimmen im Stande sind.

Es wurde daher schliesslich und zwar mit Erfolg versucht, die Trocknung im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure vorzunehmen

ınd, weil diese Arbeitsweise aus naheliegenden Gründen nicht in jedem Einzelfalle ausführbar erscheint, aus den gewonnenen Ergebnissen womöglich eine solche Beziehung zum specifischen Gewichte abzuleiten, lass sich hierauf für die Zukunft eine hinreichend genaue indirecte Bestimmung begründen liess.

Nachdem einige Vorversuche gezeigt hatten, dass man mit dieser Art der Trocknung in der That zu constanten Zahlen gelangen kann, wenn man geeignete Mengen des Mostes in Arbeit nimmt und zur Erleichterung der Austrocknung mit grösseren Mengen Seesand mischt, wurde zuletzt in nachstehender Weise verfahren:

Ein Glasschälchen, etwa von der Art der zur Glycerinbestimmung in Wein dienlichen, wurde mit etwa 10 *g* mit Salzsäure ausgezogenem und geglühtem Seesand und einem kurzen Glasstäbchen beschickt, das nicht über den Rand des Schälchens hinausragte, und das Ganze, nach längerem Verweilen im Exsiccator, mit einem Uhrglase bedeckt, genau gewogen. Hierauf wurde rasch ungefähr 1 *cc* des Mostes (eher weniger als mehr!) auf den Sand geträufelt und von Neuem gewogen. Mittelst des Stäbchens wurde nunmehr durch anhaltendes Mischen und Verteilen die allmähliche Durchfeuchtung des ganzen Sandes bewirkt und, nachdem die Mischung gleichmässig geworden, das Ganze unbedeckt unter die Glocke der Luftpumpe über eine mit concentrirter Schwefelsäure beschickte Schale verbracht, alsdann evacuirt. Sobald der Inhalt klingend hart und spröde erwies, wurde die erste Wägung vorgenommen, dann auf's Neue in's Vacuum gebracht, nach 24 Stunden nochmals gewogen und darauf die weitere Gewichtsabnahme von 12 zu 12 Stunden geprüft. Nach im Ganzen 100 bis 150 Stunden Trockenzeit sanken die Gewichtsdifferenzen auf Zehntelmilligramme, die Trocknung wurde dann als beendet angesehen. Der Inhalt der Schälchen zeigte lediglich die Farbe des Sandes, war geruchlos und der vom Most stammende Rückstand mit schwach weingelber Farbe in Wasser löslich.

Es gelingt übrigens die Trocknung ohne jede Evacuation über concentrirter Schwefelsäure im Exsiccator in wenig längerer Zeit; jedoch ist die Evacuation vorzuziehen, weil damit die zuletzt doch bemerkbare Einwirkung des Luftsauerstoffs vermieden wird.

Auf diesem etwas zeitraubenden und mühsamen Wege wurden im Ganzen 53 verschiedene Moste, deren specifische Gewichte auf's Genaueste bekannt waren, auf ihren Gehalt an Trockensubstanz direct geprüft. Diese directen Resultate sind in der Tabelle A Columne 26 aufgeführt

und zum Unterschiede von den übrigen, indirect (siehe weiter unten) ermittelten, mit Sternchen bezeichnet.

Stellt man diesen Zahlen nunmehr die entsprechenden, auf's Genaueste pyknometrisch ermittelten Oechslegrade der entgeisteten Moste gegenüber, so ergibt sich, dass im Mittel von jenen 53 Trockensubstanzbestimmungen zu je 1° Oechsle 0,2637 *g* Trockensubstanz in 100 *cc* gehören, und zwar im Mittel aus

3 Bestimmungen in Mosten von unter 70° zu je 1° Oechsle = 0,2633 *g* Trockensubstanz in 100 *cc*,

21 Bestimmungen in Mosten von zwischen 70—80° zu je 1° Oechsle = 0,2636 *g* Trockensubstanz in 100 *cc*,

16 Bestimmungen in Mosten von zwischen 80—90° zu je 1° Oechsle = 0,2639 *g* Trockensubstanz in 100 *cc*,

13 Bestimmungen in Mosten von zwischen 90—110° zu je 1° Oechsle = 0,2639 *g* Trockensubstanz in 100 *cc*.

Tabelle zur Trockensubstanzbestimmung aus dem specifischen Gewicht.
(Grade Oechsle bei 15° C.)

Grade Oechsle 15° C.	100 *cc* Most enthalten Trockensubstanz in *g*	Grade Oechsle 15° C.	100 *cc* Most enthalten Trockensubstanz in *g*	Grade Oechsle 15° C.	100 *cc* Most enthalten Trockensubstanz in *g*
50	13,13	71	18,66	92	24,24
51	13,39	72	18,93	93	24,51
52	13,66	73	19,19	94	24,78
53	13,92	74	19,46	95	25,05
54	14,18	75	19,72	96	25,31
55	14,44	76	19,99	97	25,58
56	14,71	77	20,25	98	25,85
57	14,97	78	20,52	99	26,11
58	15,23	79	20,78	100	26,38
59	15,50	80	21,05	101	26,65
60	15,76	81	21,32	102	26,92
61	16,02	82	21,58	103	27,18
62	16,29	83	21,85	104	27,45
63	16,55	84	22,11	105	27,72
64	16,82	85	22,38	106	27,99
65	17,08	86	22,65	107	28,22
66	17,34	87	22,91	108	28,48
67	17,61	88	23,18	109	28,75
68	17,87	89	23,44	110	29,02
69	18,14	90	23,71		
70	18,40	91	23,98		

Grund dieser Erfahrungen, die eine genügend constante Be- zwischen specifischem Gewicht (Oechslegrade) und Trocken- erkennen liessen, war es leicht, von Grad zu Grad Oechsle fort- d, die vorstehende Trockensubstanztabelle zu entwerfen, welche dazu dienen konnte, bei den nicht direct auf Trockensubstanz ı Mosten aus deren specifischem Gewicht den Gehalt zu ermitteln. ı weit dabei im Einzelfalle die direct gefundene Trockensub- n der aus der Tabelle abgelesenen abweicht, zeigt folgende ›rstellung der ohne Auswahl der Tabelle A entnommenen Zahlen ›rsten 20 nach beiden Methoden geprüften Moste:

ı in A	Oechsle-grade des ent-geisteten Mostes	Direct ermit-telte Trockensubstanz	Aus obiger Tabelle abgelesene Trockensubstanz	Die directe Er-mittelung ergab eine Differenz gegen die in-directe von
		Gramme in 100 *cc*		
	72,02	19,02	18,94	+ 0,08
	72,40	19,16	19,03	+ 0,13
	80,89	21,39	21,29	+ 0,10
	66,30	17,42	17,42	± 0
	79,56	21,04	20,93	+ 0,11
	90,62	24,02	23,87	+ 0,15
	71,05	18,75	18,67	+ 0,08
	74,52	19,69	19,59	+ 0,10
	69,95	18,56	18,39	+ 0,17
	73,64	19,42	19,37	+ 0,05
	79,22	20,93	20,84	+ 0,09
	67,22	17,60	17,67	— 0,07
	71,58	18,89	18,82	+ 0,07
	74,48	19,65	19,59	+ 0,06
	70,63	18,58	18,57	+ 0,01
	71,18	18,73	18,71	+ 0,02
	74,37	19,52	19,54	— 0,02
	80,00	21,13	21,05	+ 0,08
	89,71	23,63	23,63	± 0
	89,24	23,44	23,51	— 0,07

len Fällen, wo die Trockensubstanz-Tabelle nicht ausreicht, oder ›selbe nicht zu Händen, erhält man brauchbare Zahlen für die

Trockensubstanz in 100 *cc*, wenn man die Oechslegrade des entgeisteten Mostes mit 0,2636 multiplicirt.

Bei der Bestimmung der Trockensubstanz in Süssweinen begegnet man durchaus ähnlichen Schwierigkeiten, wie sie oben für den Most gekennzeichnet sind. Auch hier hat man sich seit Langem mit der indirecten Bestimmung aus dem specifischen Gewicht begnügt, aber sonderbarerweise haben zur Ablesung die verschiedenen Rohrzuckertabellen (Klosterneuburger, Scheibler-Mategzeck'sche etc.) herhalten müssen. Dass dies zu irrthümlichen Resultaten führen musste, braucht nicht näher begründet zu werden. Fast zutreffende, immerhin etwas zu hohe Zahlen wurden bei Benutzung der Schulze'schen Würze-Extract-(Maltose-)Tabelle erhalten. Durch die von uns für die Moste empirisch ermittelte Tabelle ist auch diesem Mangel abgeholfen; wo dieselbe nach unten oder oben nicht ausreicht, tritt die obige einfache Berechnung in ihre Rechte.

6. Bestimmung der Gesammtsäure.

Die scheinbar so einfache titrimetrische Bestimmung der gesammten freien Säure im Wein (und Most) ergibt in den Händen verschiedener Beobachter keineswegs so übereinstimmende Zahlen, wie sie für eine so wichtige, in wissenschaftlicher und praktischer Hinsicht so entscheidende analytische Bestimmung unbedingt gefordert werden muss. Sogar die Resultate ein und derselben Untersuchungsstelle an demselben Objecte ermangeln oft der befriedigenden Uebereinstimmung und weichen um mehrere Hundertstelprocente von einander ab. Dass dies gegenüber der Anordnungen des Bundesrathes vom 29. April 1892 nicht statthaft ist, erweist die einfache Erwägung, dass ein und derselbe Wein bei einem Befunde von auch nur einem Hundertstelprocent mehr unter Umständen beanstandet werden muss, bei einem um dieselbe Grösse niedrigeren Befunde an Gesammtsäure aber eventuell der Beanstandung entgehen wird. Dieser offenbare Mangel ist in dem Umstande begründet, dass nicht überall und immer die gleichen Versuchsbedingungen eingehalten werden und, bei dem Fehlen einheitlicher und brauchbarer Vorschriften auch nicht innegehalten werden können.

Aber nicht sowohl die Rücksichten auf das Weingesetz und die sich ergebenden Schwierigkeiten für die praktische Weinanalyse, so wichtig dieselben auch sein mögen, als vielmehr das für unsere vergleichenden Most- und Weinuntersuchungen immer fühlbarer wer-

dende Bedürfniss nach einer durchaus exacten und zuverlässigen Säurebestimmung, die womöglich zu einer Differenzbestimmung (siehe unten Aepfelsäure u. s. w.) verwendbar sein musste, war es, was unsere Aufmerksamkeit diesem speciellen Gegenstande zulenkte und uns nöthigte, zunächst für unsere eigenen Zwecke eine sorgfältige Vorschrift zur Bestimmung der Säure in Most und Wein auszuarbeiten, an der seither auf's Strengste in jedem Falle festgehalten wurde.

Es sind verschiedene Ursachen, welche die genaue Feststellung der Acidität eines Weines und noch mehr eines Mostes erschweren und die Bestimmung unzuverlässig machen. Dahin gehört das Vorhandensein einer Reihe von Substanzen, welche sich amphoter verhalten (zum Beispiel Phosphate, Albuminate); dahin gehört ferner der Umstand, dass ein Theil der vorhandenen organischen Säuren (Aepfelsäure) auch im reinsten Zustande eine gewisse Unklarheit und Unsicherheit der Endreaction zeigt, und endlich gehört dahin der leidige Einfluss bald grösserer bald geringerer Mengen von Kohlensäure, die hartnäckig anhaften. Dazu tritt, allerdings in untergeordnetem Grade wirkend, der Einfluss flüchtiger Säuren und Ester, von Gerbstoff, Eisenverbindungen u. a. m. Das Misslichste ist, dass die nach der einen oder anderen Richtung wirkenden Affinitäten dieser Körper gerade in dem Augenblicke am meisten fühlbar werden, wo dies am unwillkommensten erscheinen muss, nämlich beim Nahen des Neutralisationspunktes. Die analytische Zahl, mittelst welcher wir die Acidität eines Weines ausdrücken, kann naturgemäss so zu sagen nur der Diagonale aller dieser Affinitäten entsprechen, aber die Richtung dieser Diagonale verschiebt sich je nach den herrschenden Einflüssen der Concentration der ursprünglich bereits vorhandenen und bei der Titration gebildeten organisch sauren Salze, ferner der Temperatur und vor Allem je nach der Qualität des Indicators, dessen wir uns zum Aufsuchen jener Diagonale bedienen.

Unter den Indicatoren, welche zur Prüfung der Acidität oder eigentlich Neutralität von wässrigen Lösungen der hier vorhandenen, mehrbasischen organischen Säuren in Frage kommen können, steht noch immer der Farbstoff des Lackmus als weitaus empfindlichster obenan. Deshalb und weil er den Vorzug allgemeiner Anwendbarkeit auch bei den weiterhin zu beschreibenden acidimetrischen und alkalimetrischen Operationen in sich vereinigt, haben wir bei unseren Untersuchungen an ihm festgehalten und nur die Bedingungen genauer festzustellen ver-

sucht, unter welchen ein möglichst richtiges und möglichst gleichmässiges Resultat gesichert ist.

Man kann nicht im Zweifel darüber sein, ob Lackmustinctur oder Lackmuspapier zu verwenden sei; wohl aber muss die Frage entschieden werden, ob man die zu prüfende Flüssigkeit bereits für neutral halten will, sobald auf entschieden rothem Papier zum ersten Mal beim Tüpfeln die blaue Zone auftritt, oder erst, sobald auf empfindlichem blauviolettem Papier der aufgesetzte Tropfen keine Röthung mehr hervorbringt. Die Ablesungen an der Alkalibürette beim Eintritte der beiden Erscheinungen liegen stets, und zwar nicht unerheblich, auseinander. Das ist keine neue, aber eine um so beachtenswerthere Thatsache, wir verdanken sie der Gegenwart amphoterer Körper im Traubensaft.

An und für sich dürfte jede der beiden Auffassungen von dem Eintritt der Neutralität Berechtigung haben. Vergleicht man aber die Empfindlichkeit sowohl wie die Sicherheit in der Beurtheilung der Endreaction, so muss man unbedingt sich für die zweite, also für das Aufhören der Röthung auf violettem Papier entscheiden. Bestärkend kann dabei auch die Erfahrung mitwirken, dass bei Rothwein im Allgemeinen, namentlich bei den tieffarbigen südländischen Rothweinen, die Verwendung des rothen Papieres ganz schwere Täuschungen über den Endpunkt in Folge Auftretens eines blau-violetten, die Reactionszone verdunkelnden Niederschlages mit sich bringen kann. Wir hatten selbst Gelegenheit, wahrzunehmen, wie ein Analytiker, der freilich den Artikel Wein noch nicht lange genug kannte, in einem »Barletta« statt der vorhandenen 0,52 *g* nur 0,28 *g* Säure in 100 *cc* nachweisen zu können vermeinte. Auf dem empfindlichen blau-violetten Papiere dagegen erkennt auch bei dick rothem Wein selbst das ungeübtere Auge mit ausreichender Sicherheit das Aufhören der Röthung, also das Unverändertbleiben der Papierfärbung.

Um den Einfluss der stets vorhandenen Kohlensäure zu eliminiren, ist der Vorschlag gemacht und befolgt worden, die Weine stark zu schütteln. Die Kohlensäure wird jedoch hierdurch nur theilweise entfernt, es bleibt immer genug zurück, um die Endreaction zu stören. Wir haben uns überzeugt, dass ein Erhitzen des Weines beziehungsweise Mostes bis gerade an den Kochpunkt nicht blos das Austreiben der Kohlensäure vollständiger bewirkt, sondern zugleich den Einfluss der letzten Spuren Kohlensäure vernichtet. Ueberdies schwächt dieses Erhitzen bis zum beginnenden Sieden die ver-

gernde Wirkung der amphoteren Substanzen ganz er-
:blich ab, so dass der Endpunkt der Titration ent-
hieden besser und leichter zu beobachten, also ge-
ıuer festzustellen ist. Ein Verlust an anderen flüchtigen sauren
ırpern ist, falls man gerade bis zum beginnenden Sieden erhitzt, nach
seren Erfahrungen nicht bemerkbar.

Statt weiterer Worte seien hier eine Reihe von Beobachtungen
rzeichnet, die den Einfluss verschiedener Ausführung der Titration am
sten zu zeigen im Stande sind. Wir bemerken ausdrücklich, dass
:s nicht etwa besonders markante Fälle, sondern dass es Beobachtungen
ıd, ohne Auswahl an den zufällig zur Verfügung stehenden Weinen
wonnen.

	Mit rothem Papier		Mit blau-violettem Papier	
	kalt titrirt	kochend heiss titrirt	kalt titrirt	kochend heiss titrirt
	100 cc Wein ergeben Gramm Gesammtsäure (berechnet auf Weinsteinsäure)			
'eisswein 1. . . .	0,464	0,458	0,496	0,479
« 2. . . .	0,603	0,583	0,632	0,612
« 3. . . .	0,510	0,486	0,543	0,531
« 4. . . .	0,510	0,501	0,567	0,561
« 5. . . .	0,498	0,474	0,531	0,531
« 6. . . .	0,492	0,486	0,549	0,537
« 7. . . .	0,381	0,360	0,411	0,400
« 8. . . .	0,417	0,411	0,465	0,453
« 9. . . .	0,423	0,390	0,483	0,477
« 10. . . .	0,454	0,420	0,492	0,462
« 11. . . .	0,700	0,670	0,752	0,738
'othwein 12. . . .	0,449	0,438	0,539	0,531
« 13. . . .	0,458	0,449	0,539	0,542
« 14. . . .	0,481	0,464	0,565	0,565

Diese Zusammenstellung mit ihren beständig wiederkehrenden, oft
anz beängstigenden Differenzen, je nach der Art der Ausführung der
itration, bedarf weiter keines Commentars, beweist aber unzweideutig,

wie nothwendig eine Regelung des Verfahrens der Säuretitrirung im Wein, Most etc. ist!

Es liegt uns nun ferne, speciell diejenige Arbeitsweise, welcher wir seit einer Reihe von Jahren den Vorzug geben, irgend Jemanden aufdrängen zu wollen. Denn es ist gewiss, dass, wenn man nur wenigstens die Hauptgesichtspunkte genügend beachtet, man bereits zufriedenstellende Resultate erhalten wird. Diese Gesichtspunkte aber sind nach den obigen Darlegungen:

A. Verwendung eines empfindlichen, blau-violetten Lackmuspapieres;

B. Titration der kochend heissen Flüssigkeit bis zum Aufhören jeder Spur von Rothfärbung.

Gleichwohl glauben wir den Fachgenossen einen kleinen Dienst zu erweisen, wenn wir an dieser Stelle genau die einzelnen Phasen des Verfahrens niederlegen, welches sich in unserer Praxis bewährt hat:

a) Zur Prüfung werden 25 *cc* Most oder Wein verwendet.

b) In jedem Falle wird diese Menge bis zum beginnenden Kochen erhitzt.

c) Die Titration erfolgt in der noch siedend heissen Flüssigkeit mit einer gegen reine gepulverte, über Schwefelsäure getrocknete Weinsteinsäure gestellten Normal-Kalilauge. Die Laugenbürette muss die Abschätzung von Hundertstel Cubikcentimeter in leichter Weise gestatten.

d) Zur Feststellung der Neutralität wird ein empfindliches, blau-violettes Lackmuspapier verwendet, dessen Herstellung nachstehend beschrieben ist. Die Titration ist beendet, wenn der auf das Papier aufgesetzte Tropfen keine Spur einer Röthung mehr veranlasst, nach der Aufsaugung desselben die ganze Papierfläche vielmehr gleichmässig blau-violett erscheint.

e) Das Lackmuspapier wird, wie folgt, hergestellt: 200 *mg* feingepulverte Azolitminsäure werden in einer geräumigen Porzellanschale mittelst 250 *cc* siedend heissen destillirten Wassers und 1,25 *cc* Normalkali in Lösung gebracht. Durch diese tiefblaue Tinctur werden Streifen neutralen Filtrirpapiers (uns dienten ausgesuchte, gleichmässig starke Bogen der No. 595 Schleicher & Schüll, in je 6 Streifen geschnitten) gezogen und auf Schnüren bei gewöhnlicher Temperatur in einem möglichst dunkel gehaltenen Zimmer — nicht Laboratoriumsraum —

getrocknet. Die Trocknung bis zur constant bleibenden blauvioletten Nuance nimmt bis zwei volle Tage in Anspruch. Von den so erhaltenen Streifen, welche zur Erhöhung der Gleichmässigkeit vortheilhaft noch satinirt werden, sind die durch die Schnüre missfarbigen Stellen und die Ränder abzutrennen und die nach Bedürfniss weiter zerkleinerten Streifen vor Luft und Licht geschützt in Metallkästen oder Glasbehältern aufzubewahren.

Zu dieser Herstellung des Papieres ist zu bemerken, dass die Azolitminsäure nur dann brauchbar ist, wenn sie ein braunes, in reinem Wasser völlig unlösliches, in alkalihaltigem Wasser dagegen vollkommen ohne Rückstand lösliches Pulver vorstellt. Es erscheinen im Handel auch sogenannte Azolitmine, die nichts als etwas veränderte Extracte von Lackmus und für den vorliegenden Zweck unbrauchbar sind.

Seit wir unserem Titrationsverfahren die obige Form verliehen haben, ist die Frage einer scharfen Säurebestimmung in Most und Wein für uns zu befriedigender Lösung gelangt; wir haben Grund zu der Annahme, dass sich dieses Verfahren auch in zahlreichen anderen Fällen der Alkalimetrie bewähren wird.

7. Bestimmung der Gesammtweinsteinsäure.

Die Weinsteinsäure ist ein charakteristischer und wesentlicher Bestandtheil des Traubensaftes im frischen wie vergohrenen Zustande, aber auch ein Mittel, das vielfach verwendet wird, um mehr oder weniger künstlichen, zu säurearmen Producten nachzuhelfen. Zur Erkennung und Bestimmung der halb gebundenen und freien Weinsteinsäure sind daher, seit man sich mit Weinuntersuchungen beschäftigt, Methoden ersonnen und vorgeschlagen worden, die zum Theil wieder verlassen, zum Theil noch heute in Anwendung sind.

Für den Weinanalytiker kamen zu quantitativen Untersuchungen von diesen Methoden bisher ernsthaft in Betracht lediglich die Alkohol-Aether-Methode von Berthelot-Fleurieu in ihrer ursprünglichen und in der von Nessler-Barth modificirten Form, ferner die Nessler-Barth'sche Methode der Fällung mit Alkohol nach vorherigem Eindampfen des Weines mit eventuellem Nachweis der freien Weinsteinsäure in der alkoholischen Lösung und endlich die aus jenen beiden combinirte Haas'sche Methode, bei welcher aus dem Nessler-Barth'schen Vorschlage die Concentration und das Fällungsmittel Alko-

hol, aus der Berthelot-Fleurieu'schen die Parallelbestimmung nach vorheriger theilweiser Neutralisation herübergenommen sind.

Wir wollen uns für jetzt und an dieser Stelle eine eingehende Kritik dieser Methoden versagen, müssen aber auf einige principielle Mängel derselben hinweisen, welche den Werth der Methoden namentlich für vergleichende, wissenschaftliche Untersuchungen ausserordentlich herabsetzen. Es sind dies:

1. Die zu geringe zur Prüfung herangezogene Menge des Weines und die daraus folgende Ungenauigkeit der Resultate,
2. der Uebelstand, dass die Parallelbestimmungen unter theilweiser Neutralisation oder Zusatz von Kaliumacetat (zur Auffindung der freien Weinsteinsäure) in denjenigen Fällen, wo keine freie Weinsteinsäure zugegen ist, fast stets erheblich niedrigere Resultate ergeben, als die ohne Zusatz von Kali oder Kaliumacetat vorgenommenen Bestimmungen — wonach also voraussichtlich nicht unerhebliche Mengen freier Weinsteinsäure ganz entgehen können,
3. das Mitreissen saurer Substanzen, die nicht Weinstein sind[1],
4. die Ausfällung eines oft sehr erheblichen Theiles der Weinsteinsäure (nämlich der an Kalk und Magnesia halb gebundenen) in Form neutralen und daher im Resultat nicht zum Ausdruck kommenden Calcium-[2]), beziehungsweise Magnesiumtartrates.

Der Einwurf 1. trifft insbesondere die Berthelot-Fleurieu'sche Methode, 2. diese und die Haas'sche, 3. und 4. aber sämmtliche drei Methoden mit vollem Gewicht. Dass übrigens die Fehler durch 3. und 4. sich theilweise compensiren, wird zugegeben werden können, ohne dass dies zur Erhöhung des thatsächlichen inneren Werthes der Ergebnisse dient.

Aber selbst wenn man, aus Mangel an Besserem, geneigt wäre, über die angeführten Mängel hinwegzusehen, so kommt man doch um einen Uebelstand nicht herum: keine der bisher vorgeschlagenen Methoden ist für die Untersuchung der Moste (und eines grossen Theils der Süssweine) ohne Weiteres anwendbar. In allen Fällen werden viel-

[1]) Jedoch nicht saurer Sulfate, welche Befürchtung bereits von Prosper Ferrari widerlegt wurde, wohl aber nach unseren Erfahrungen unter anderem saurer Phosphate!

[2]) Worauf bereits R. Kayser aufmerksam machte; siehe diese Zeitschrift **23**, 28.

ihr, wenn man zu ihrer Anwendung schreitet, schmierige oder zähssige syrupartige Massen ausgeschieden, denen gegenüber man die gründete Ueberzeugung hat, dass neben Wasser und Zucker alles gliche Andere, nicht aber lediglich reiner Weinstein gefällt wurde.

Es liegt nahe, sich der störenden, grossen Zuckermengen durch rgährung der zu untersuchenden Flüssigkeiten zu entledigen. Wenn e hierfür nothwendige Voraussetzung, dass bei dem physiologischen rgange der Gährung keinerlei, auch nur untergeordnete Umwandlung n Weinsteinsäure erfolge, zuträfe, so stünde mit der Einleitung und urchführung der alkoholischen Gährung in der That ein, gangbarer, enn auch nicht gerade angenehmer Weg offen, auf welchem das Ziel ner geeigneten Vorbereitung des zuckerreichen Traubensaftes für die Veinsteinfällung zu erreichen wäre. Allein diese Voraussetzung war zur eit, als sich für uns das Bedürfniss nach einer allgemein anwendbaren id sicheren Weinsteinsäurebestimmungsmethode herausstellte, noch nicht prüft, und sie ist dies auch heute noch nicht, wenigstens nicht gegend, trotz der inzwischen erfolgten diesbezüglichen Versuche von c kermann[1]), welchen alle die bekannten Mängel der Gährversuche im einen anhaften. — Wir wollen jedoch nicht unterlassen, an dieser Stelle ischaltend zu bemerken, dass unsere eigenen Beobachtungen allerdings eichfalls mit hoher Wahrscheinlichkeit dafür sprechen, dass bei dem rmalen Verlaufe der alkoholischen Gährung im Moste Weinsteinsäure irgend nennenswerthen Mengen nicht angegriffen wird. Bekanntlich lt Aehnliches für die anderen organischen Säuren des Mostes nicht.

Aber auch ohne Rücksicht auf diese Frage werden durch die vorreitende Vergährung Most, beziehungsweise entgeistete Süssweine, nur s zu demselben Punkte hingeführt, von wo ab die oben berührten ängel der bisherigen Weinsteinsäurebestimmungsmethoden beginnen, und ese also galt es, vor Allem zu vermeiden. Wenn dabei den anderen nsprüchen, welche man an eine gute analytische Methode neben der rderung der Sicherheit zu stellen berechtigt ist, nämlich allgemeine nwendbarkeit, Bequemlichkeit und womöglich Schnelligkeit, zugleich nügt werden konnte, um so besser.

Es ist uns geglückt, eine solche Methode auszuarbeiten. Als ällungsmittel dient nicht Alkohol, der unter keinen Umständen, soweit ie für die Bestimmung in Betracht zu ziehen, die Fällung von Calcium-

---

[1]) Diese Zeitschrift **31**, 405 (1892).

tartrat vermeiden lässt, sondern Chlorkalium, welches für den in Rede stehenden Zweck einige sehr wesentliche Vorzüge in sich vereinigt. Nicht nur, dass sich die Fällung ohne vorherige Eindampfung in beliebigen Mengen des Mostes oder Weines bewirken lässt, sie verläuft vor allen Dingen in vorwiegend wässriger Lösung und, wenigstens unter den Verhältnissen des Mostes und Weines, ohne dass sich ein Theil der Weinsteinsäure als deren neutrales Kalksalz abscheidet und damit für die Bestimmung verloren geht. Während aber die aus Wein nach unserer Methode erzielte Weinsteinfällung keine nennenswerthen Mengen anderweitiger saurer Substanzen einschliesst, ist die Fällung aus Most nicht in gleicher Weise rein, sondern es erheischt, wie später dargethan werden wird, dieser Uebelstand bei ganz genauen Bestimmungen eine, übrigens leicht ausführbare, Abänderung des Verfahrens.

Von den die schliessliche Gestaltung des Verfahrens begründenden Vorarbeiten seien hier nur wenige, aber wesentliche, angeführt, unter Uebergehung sowohl der verschiedenen tastenden Versuche, wie der sehr lehrreichen und für uns allerdings beweiskräftigen Erfahrungen auf einem anderen Gebiete der Weinsteinsäurebestimmung.

Um zunächst den Grad der Vollständigkeit kennen zu lernen, den man in der Abscheidung der Weinsteinsäure als Weinstein durch Chlorkalium erreichen kann, war die Löslichkeit des Weinsteins in Chlorkaliumlösungen von bekanntem Gehalte festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden je 100 *cc* bei Zimmertemperatur gesättigter Weinsteinlösung mit 1, 2, 3, 4, 5 und 10 *g* trockenem gepulverten Chlorkalium versetzt, diese durch Umschwenken gelöst und alsdann die Abscheidungen in der bei unserem Verfahren vorgeschriebenen Weise durch Reiben befördert. Nach etwa fünfzehnstündigem Stehen erforderten je 50 *cc* der filtrirten Lösungen:

bei Zusatz von 1 *g* KCl auf 100 *cc* 0,51 *cc* Normalkali,
« « « 2 « « « « « 0,23 « «
« « « 3 « « « « « 0,14 « «
« « « 4 « « « « « 0,12 « «
« « « 5 « « « « « 0,075 « «
« « « 10 « « « « « 0,035 « «

In zehnprocentiger Chlorkaliumlösung bleiben sonach ungefähr gelöst 0,013 *g* Weinstein, entsprechend 0,0105 *g* Weinsteinsäure in 100 *cc*. Concentrirtere Chlorkaliumlösungen behalten noch etwas weniger, aber nicht gerade erheblich weniger Weinstein in Lösung. Diese Er-

fahrungen waren für die Herstellung und Anwendung einer geeigneten Auswaschflüssigkeit maassgebend.

Nicht ganz so befriedigend ist die Schwerlöslichkeit des Weinsteins unter denjenigen Verhältnissen der Gegenwart von Säuren und Salzen, wie sie uns in Most und Wein entgegentreten. Diesbezügliche Versuche, angestellt mit Most und Wein selbst, sowie mit künstlichen Lösungen wechselnder Mengen von Weinstein, Kalk- und Magnesiasalzen, Aepfelsäure (bis zu 0,8 %), Milchsäure (0,4 %), Invertzucker (20 %) und Eisessig (stets 2 %), haben jedoch dargethan, dass unter den für unser Verfahren einzuhaltenden Bedingungen die Menge des gelöst bleibenden Weinsteins auch nur etwa $^1/_{4500}$ vom Gewichte des Filtrates beträgt, und dass dieser wesentlich gleichbleibende Fehler durch Einführung einer jedesmal anzubringenden Correctur in entsprechender Höhe mit hinlänglicher Genauigkeit beseitigt werden kann. Diese Correctur beträgt, auf den Titer des Normalalkalis bezogen, bei etwa 140 *cc* Filtrat 0,15 *cc*, welche demnach der bei der Titration gefundenen Cubikcentimeterzahl jeweils hinzuzurechnen sind.

Die Gesammtheit unserer Erfahrungen hat uns nunmehr zu folgender Ausgestaltung der Weinsteinsäurebestimmung in Most und Wein geführt:

Zu 100 *cc* Most oder Wein werden im Becherglase etwa 2 *cc* Eisessig und 15 *g* gepulvertes reines Chlorkalium gesetzt, letztere durch Umschwenken möglichst gelöst und bei Most noch etwa 20 *cc*, bei Wein 10—15 *cc* 94—96 procentiger Alkohol zugefügt. Alsdann wird durch starkes, etwa eine Minute anhaltendes Reiben, und zwar durch Herumführen des Glasstabes an der Wand des Becherglases, die Abscheidung des Weinsteins eingeleitet und befördert. Man lässt mindestens 15 Stunden bei Zimmertemperatur absetzen. Filtriren und Auswaschen des krystallinischen Niederschlages erfolgen nicht durch die üblichen Filter, sondern im Gooch'schen Platin- oder Porzellantiegel über dünne Asbestschicht oder, was wir unbedingt vorziehen, über eine Schicht reinen Filterpapierstoffs auf dem bekannten Witt'schen Porzellansiebplättchen, in beiden Fällen mit Hülfe der Saugpumpe. (Damit sich der Asbest beim Aufgiessen nicht aufschwemme, ist es zweckmässig, über die Asbestschicht ein geeignetes kleines [Platin-] Drahtnetz mit Maschen nicht unter $^1/_2$ *mm* Weite zu legen. — Den für die letzterwähnte Art der Filtration benöthigten Filterstoff verschafft man sich durch Zerschütteln von 30 *g* Filtrirpapier mit etwa 1 *l* Wasser unter Zusatz von 50 *cc* offi-

cineller Salzsäure, Filtriren des Breies über die Witt'sche Platte, sorgfältiges Auswaschen mit siedendem Wasser und Zertheilen des Stoffes in 2 *l* destillirtem Wasser. Zur Verwendung gelangen für die einzelne Filtration etwa 60 *cc* dieses Breies.) Zum Auswaschen dient ein Gemisch von 15 *g* Chlorkalium, 20 *cc* Alkohol und 100 *cc* destillirtem Wasser. Das Becherglas wird etwa dreimal mit wenigen Cubikcentimetern dieser Lösung abgespült, indem man jedesmal gut abtropfen lässt. Alsdann werden Tiegel beziehungsweise Trichter und Niederschlag durch etwa dreimaliges Abspülen und Aufgiessen mit wenigen Cubikcentimetern der Auswaschflüssigkeit ausgewaschen, so dass von letzterer Alles in Allem nicht mehr wie etwa 20 *cc* zur Verwendung gelangen. Zuletzt wird mehrmals starker Alkohol (96 %) aufgegossen.

Den Niederschlag sammt Filtermasse spült man dann in das Fällungsglas mit heissem, alkalifreiem destillirten Wasser zurück und titrirt die zum Sieden erhitzte Lösung noch heiss mit der für die Bestimmung der Gesammtsäure dienenden, genau gestellten Alkalilauge unter Verwendung des früher erwähnten blau-violetten Azolitminpapieres.

Da der Weinstein, wie oben bemerkt, unter den obwaltenden Umständen eine Löslichkeit von etwa 1 : 4500 in der Fällungs- und Auswaschflüssigkeit besitzt, so wird als Correctur zur abgelesenen Anzahl Cubikcentimeter Normallauge in allen Fällen die gleiche Menge, nämlich 0,15 *cc*, bezogen auf Normalkali, hinzugezählt.

Diese Methode liefert die gesammte, im Bitartratverhältniss gebundene Weinsteinsäure und von der etwaigen freien Weinsteinsäure ungefähr $^4/_5$, daher in den weitaus meisten Fällen die Gesammtweinsteinsäure. Ergibt aber die Bestimmung der Alkalinität der Asche (siehe weiter unten), dass freie Weinsteinsäure in merklichen Mengen zugegen ist, so wird das Verfahren nach Zusatz entweder von 2—3 Tropfen einer 20procentigen Lösung von Kaliumacetat oder von 0,5 bis 1,0 *cc* Normalalkali (oder nach Bedarf mehr) wiederholt und dann auch in diesem Falle die Gesammtmenge der Weinsteinsäure gefunden.

In dieser Gestalt ist die Methode gleichmässig anwendbar auf Jungweine, trockene, süsse, gegypste und schäumende Weissweine wie Rothweine, und, sofern man nicht den Anspruch auf äusserste Genauigkeit erhebt, auch auf Moste.

Bei den letzteren hat sich jedoch in den daraufhin untersuchten Jahrgängen 1892 und 1893 ergeben, dass regelmässig mit dem Weinstein zugleich merkliche Mengen anderer saurer Substanzen ausfallen.

Man vermag dies leicht festzustellen und den Fehler zu beseitigen, wenn man in der titrirten Lösung des Niederschlages durch Zusatz der entsprechenden Menge Normal-Salzsäure, ferner von Chlorkalium, Eisessig und Alkohol die Bedingungen der Weinsteinausfällung auf's Neue herstellt, den Niederschlag filtrirt und unter Berücksichtigung der erforderlichen, je nach der Flüssigkeitsmenge sich richtenden Correctur titrirt.

Auf diese Weise wurden z. B. gefunden:

	Weinsteinsäure pro Mille	
	I. Fällung	II. Fällung
Most 1.	11,13	10,35
« 2.	5,19	4,86
« 3.	5,60	5,20
« 4.	5,56	5,22

Die Resultate der zweiten Fällung sind die allein maassgebenden und liegen in allen beobachteten Fällen ziemlich genau um ein Fünfzehntel des ganzen Werthes niedriger, als die der ersten Fällung, beziehungsweise Titration. Die Ursachen für diese auffallende, nur bei Most, nicht aber bei Wein beobachtete Erscheinung bedürfen noch der Aufklärung.

Für die Praxis genauer Mostuntersuchungen folgt daraus die Nothwendigkeit der Vornahme doppelter Fällung in oben bezeichneter Weise.

8. Bestimmung der freien Weinsteinsäure.

Die soeben beschriebene Methode der Weinsteinsäurebestimmung gibt, richtig ausgeführt, Kenntniss von der Gesammtmenge der vorhandenen Weinsteinsäure, lässt aber die wichtige Frage völlig unentschieden, ob und wieviel von der Gesammtweinsteinsäure in freier Form zugegen sein mag.

Ueber den Begriff der freien Weinsteinsäure im Traubensaft wird man theoretisch kaum im Unklaren sein können; man wird darunter zu verstehen haben denjenigen Antheil der Weinsteinsäure, welcher keine zur Bildung von Bitartrat nöthige Basis (Alkali oder Erdalkali) in Lösung vorfindet und daher mit seiner ganzen Acidität der freien Säure des Traubensaftes zugehört.

Zur analytischen Erkennung, beziehungsweise Trennung, dieser so definirten freien Weinsteinsäure von der halbgebundenen — als Bitartrat vorhandenen — mangelte es aber bisher durchaus an zuverlässigen

Hülfsmitteln. Die bisherigen in Frage gekommenen Methoden können nicht als solche angesehen werden; denn gleichviel, ob sie Differenzmethoden sind, wie die Berthelot-Fleurieu'sche (auch in der Nessler-Barth'schen Modification) und die Haas'sche, oder ob sie ihrem Ziele direct zustreben, wie die Nessler-Barth'sche (Bestimmung derjenigen Weinsteinsäure, die in die alkoholische Lösung übergeht), sie werden gleichmässig von dem Einwurfe betroffen, dass sie von einer an sich unrichtigen Voraussetzung ausgehen. Sie beruhen nämlich sämmtlich auf der Annahme, dass das für den Weinstein angewendete Fällungsmittel, Alkohol oder Aetheralkohol, lediglich diejenige Weinsteinsäure ausfälle, welche halbgebunden in Lösung existirt, dagegen denjenigen Theil unberührt lasse, der dem theoretischen Begriffe der freien Weinsteinsäure entspricht. Diese Annahme nun ist richtig, so lange es sich um reine, zum Beispiel künstlich hergestellte Lösungen von Weinstein und Weinsteinsäure handelt; in solchen geht die Trennung durchaus in gewünschter und, bis auf die Löslichkeit des Weinsteins im Fällungsmittel, genauer Weise vor sich. Ganz anders aber gestaltet sich der Vorgang, sobald neben jenen beiden Substanzen noch Kalisalze von Mineralsäuren in Lösung auftreten, wie dies beim Traubensaft in seinem ursprünglichen sowohl wie in seinem durch Gährung und Kellerbehandlung veränderten Zustande stets der Fall ist. Alsdann wird ein Theil derjenigen Weinsteinsäure, welche sicher unverbunden gelöst ist, sogleich im ersten Anlaufe mit ausgefällt und dafür eine entsprechende Menge von Mineralsäure in Freiheit gesetzt. Mit anderen Worten: die Menge ausgefällten Bitartrats richtet sich nicht ausschliesslich nach der Menge des wirklich in Lösung vorhandenen Bitartrats, sondern, sofern überhaupt freie Weinsteinsäure vorhanden, nach der Menge des zur Verfügung stehenden Kalis, auch desjenigen in den mineralischen Kalisalzen; die Bestimmung kommt nicht so sehr auf eine Weinstein- als vielmehr auf eine Kalibestimmung, beziehungsweise Fällung (freilich unvollkommener Art) hinaus. Zu diesem Uebelstande, der allein schon alle Bestimmungen freier Weinsteinsäure im Traubensaft mittelst der genannten Methoden zweifelhaft erscheinen lässt und der übrigens in seiner ganzen Tragweite von einem Theil der Autoren eben jener Methoden bereits gewürdigt worden ist, gesellen sich noch die Mängel, welche bereits bei Besprechung der Bestimmung der Gesammtweinsteinsäure hervorgehoben wurden. Dem gegenüber verdient der Umstand kaum Erwähnung, dass die zuletzt erwähnten Mängel auf das

Ergebniss zum Theil in gerade entgegengesetzter Richtung wirken. So zersetzt zum Beispiel der Fällungsalkohol, beziehungsweise Aetheralkohol, die in Lösung befindlichen Bitartrate von Kalk und Magnesia in die ausfallenden neutralen Tartrate und in freie, in die alkoholische Lösung übergehende Weinsteinsäure, bewirkt also eine Vermehrung derselben.

Man muss, um sich den wechselnden Einflüssen aller dieser Fehlerquellen zu entziehen, der ganzen Frage gegenüber einen anderen, weniger unsicheren Standpunkt zu gewinnen suchen und daher bei der Ermittelung des Antheils freier Weinsteinsäure jedes wie immer geartete Fällungsmittel, das eine Verschiebung der Bindungsverhältnisse zu Gunsten der unlöslich werdenden Körper herbeiführt, ausschliessen. Dies gelingt, wenn man eine andere analytische Zahl, nämlich die Menge der in dem Veraschungsrückstande der betreffenden Lösung vorhandenen alkalisch reagirenden Bestandtheile (im Wesentlichen an Kohlensäure gebundene Basen) zur Betrachtung heranzieht und an dieser Grösse die Möglichkeit des Vorhandenseins freier Weinsteinsäure und die eventuelle Menge derselben bemisst.

Es ist leicht einzusehen, dass in der Asche die Salze der stärkeren Säuren, also die Chlor- und Schwefelsäureverbindungen, als neutrale Körper vorhanden sind und dass die Alkalinität der Asche, also die Menge aller bei der Verbrennung entstandenen kohlensauren und eines Theils der phosphorsauren Salze, zugleich einen Maassstab bildet für denjenigen Theil mineralischer Basen, der ursprünglich in der sauren Lösung an organische Säuren gebunden war.

Drücken wir diese Alkalinität in Cubikcentimeter Normalkali aus und vergleichen wir damit den Bedarf der in der gleichen Menge Wein (100 *cc*) vorhandenen Gesammtweinsteinsäure an Basen, ein Bedarf, der bei der Gesammtweinsteinsäurebestimmung sich bereits in Cubikcentimetern Normalkali darstellt, so zeichnen sich alsbald in voller Schärfe die drei möglichen Fälle ab: der praktisch seltenere nämlich, bei welchem die beiden Zahlen, Alkalinität der Asche und Acidität des Gesammtweinsteins gleich sind, und die beiden ungleich häufigeren, wo entweder die Alkalinität oder die Acidität im Uebergewicht ist. Ueberwiegt die Alkalinität, so werden wir gar nicht im Zweifel sein, dass wir bei Austheilung der zur Verfügung stehenden Basen auf die organischen Säuren zunächst die gesammte Weinsteinsäure zu berücksichtigen haben. Es ist alsdann naturgemäss keine freie Weinsteinsäure, sondern alle Weinsteinsäure als halbgebundene — als Bitartrat —

vorhanden, der Ueberschuss von Basen aber an andere organische Säuren gebunden. Ueberwiegt dagegen die Acidität, so werden wir mit vollem Recht sagen dürfen, dass zum mindesten so viel freie Weinsteinsäure vorhanden sein muss, als diesem Ueberschuss der Acidität entspricht, weil einfach keine weitere Basis für die Bindung zur Verfügung steht. Die Anzahl Cubikcentimeter Normalkali, um welche die Acidität die Alkalinität übersteigt, ergibt, mit 0,150 multiplicirt, die Mindestmenge freier Weinsteinsäure. Durch Abzug dieser von der Gesammtweinsteinsäure erhält man die halbgebundene Weinsteinsäure.

Zweifellos ist auch mit dieser Auffassung der Frage manches Conventionelle verknüpft und wir sind uns dessen genau bewusst. Aber diese Auffassung hat eben so zweifellos den Vorzug, unabhängig zu sein von den Fehlerquellen der bisher üblichen Methoden, und den weiteren unleugbaren Vortheil, dass sie, gleichmässig angewendet, eine Veränderung der hier in Frage kommenden Producte, sei es durch natürliche Vorgänge, sei es durch künstliche Eingriffe, viel leichter und schärfer als bisher erkennen und überwachen lässt.

Wenn die Alkalinität der Asche eines Weines oder Mostes einer derartigen Betrachtung und Berechnung zur Grundlage dienen soll, so ist nichts selbstverständlicher, als dass diese Grösse selbst zuverlässig und womöglich leicht bestimmbar sein muss. Und sie ist Beides in der That, wenn zwei Voraussetzungen strenge erfüllt werden, nämlich vorsichtigste Herstellung der Asche durch Verkohlen und Auslaugen, unter Vermeidung des Verbrennens mit Flamme und des Verglimmens, und ferner die Wahl ein und desselben geeigneten Indicators. Wir haben auch hierfür mit durchaus befriedigendem Erfolge unser Azolithminpapier herangezogen und die Bestimmung der Alkalinität der Asche stets in der nachfolgenden Weise vorgenommen:

Nachdem die Asche aus 50 *cc* Wein oder Most regelrecht hergestellt und gewogen, wird sie in der Platinschale mit 5,0 *cc* (bei Most nach Bedarf bis zu 10 *cc*) Halbnormalsalzsäure und circa 25 *cc* siedendem Wasser übergossen und, noch heiss, mit der Normallauge sorgfältig austitrirt. Der genaue Wirkungswerth der Säure gegen die Lauge ist unter ganz gleichen Versuchsbedingungen festzustellen.

Man kann, wenn es für bestimmte Zwecke von Werth erscheint, in der Ausnützung der vorstehend gekennzeichneten Methode noch einen Schritt weiter gehen und nach dem Vorschlage von Prof. Barth in Rufach, die halbgebunden vorhandene Weinsteinsäure trennen in solche

die in Form der Bitartrate der Alkalien und in solche, die in Gestalt der Bitartrate der alkalischen Erden zugegen ist. Es bedarf dazu lediglich der Feststellung desjenigen Antheils der Alkalinität, der bei Behandlung der Asche mit siedendem Wasser in Lösung geht. Derselbe entspricht der Summe der Bitartrate von Kalium und Natrium, gewöhnlich also vorwiegend dem vorhandenen Weinstein.

Auf diesem Wege hat man es also in der Hand, zu entscheiden, ob lediglich Bitartrate der Alkalien in Lösung anzunehmen seien, oder ob neben diesen auch Bitartrate der alkalischen Erden angenommen werden müssen. Sobald überhaupt freie Weinsteinsäure zugegen, kommen stets die Bitartrate beider Körpergruppen in Lösung vor.

Unbedingte Voraussetzung für die sichere und übereinstimmende Ermittelung der Alkalinität bildet, wie oben bemerkt, die regelrechte Herstellung der Asche des Mostes oder Weines. Wir haben uns durch leidige Erfahrungen an den zuerst untersuchten Mosten des Jahrganges 1892 zur Genüge überzeugen müssen, dass namentlich beim Most, mehr noch als beim Wein, alle Aschen- und Alkalinitätsbestimmungen geradezu werthlos sind, welche durch directe Veraschung gewonnen wurden. Es führt nur ein Weg sicher zum Ziel, und dies ist die langsame Verkohlung des Trockenrückstandes, bei der ein Anbrennen mit Flamme, noch mehr aber ein Weiterbrennen und Glimmen unbedingt vermieden werden muss — durch Bedeckthalten — bis zu dem Punkte, dass die nachfolgende Auslaugung der Kohle mit siedendem Wasser farblose, oder höchstens leicht gelb gefärbte Filtrate liefert. Der ausgelaugte Kohlenrückstand wird für sich — wiederum höchst vorsichtig und langsam — weiss gebrannt. An dieser Stelle der analytischen Operation können auch heute noch, bei Most wie Wein, trotz der inzwischen erfreulicher Weise allgemeiner eingeführten Verkohlung und Auslaugung, ganz erhebliche Fehler gemacht werden. Der Grund hierfür liegt in dem unvermeidlichen Uebelstande, dass die Kohle auch bei sorgsamstem Ausziehen mit siedendem Wasser ganz überraschend grosse Mengen von Kaliumcarbonat (oft mehr als die Hälfte des überhaupt vorhandenen) zurückhält, welche beim nachherigen zu flotten Verbrennen und Veraschen Veranlassung zu Kaliumverlusten geben.

Aus dem gleichen Grunde geht es nicht an, das Filtrat der Kohlenauslaugung zur Ermittelung der wasserlöslichen Alkalinität und somit der an Alkalien halbgebundenen Weinsteinsäure zu benutzen. Es darf hierzu vielmehr einzig die wässrige, filtrirte Lösung der Gesammtasche dienen.

Wir haben hier nur die rein analytische Seite der Frage einer geeigneten Weinsteinsäurebestimmung in Most und Wein zu erörtern; allein wir können uns nicht versagen, darauf hinzuweisen, dass die oben beschriebene Methode, über deren Anwendung auf Most und Wein in allen Stadien bereits ein ungemein reiches, innerhalb dreier Jahre gesammeltes Beobachtungsmaterial vorliegt, dazu berufen scheint, Aufschlüsse neuer und wichtiger Art zu geben.

Wir haben, um nur Eines zu erwähnen, in unserem engeren Weinbaugebiete, der Pfalz, das uns den Anlass zu den vorliegenden Studien gab, ganz durchgreifende und charakteristische Unterschiede zwischen den Producten des oberen und unteren Haardtgebirges und den verschiedenen Lagen und Sorten schon in dem einen Punkte — Verhältniss von Aschenalkalinität zu Acidität des Gesammtweinsteins — feststellen können.

Die Sicherheit und Handlichkeit dieser Weinsteinsäurebestimmung wird sie besonders auch befähigen, zur Lösung von Fragen herangezogen zu werden, denen man bisher im Wesentlichen mangels geeigneter Methoden fern blieb. Hierher gehören: die Verfolgung der Weinsteinsäure durch die verschiedenen Stadien der Gährung hindurch, die quantitative Feststellung ihrer Betheiligung an der Säureverminderung und an der Esterbildung, ihre Zersetzbarkeit durch die normalen und fremdartigen Mikroorganismen des Weines.

Nicht minder wichtig erscheint schon jetzt die Bedeutung der Methode für die Feststellung der Identität eines Weines. Denn die gleiche Rolle, wie die Bestimmung des unvergohrenen Zuckers für die Ermittelung des wahren Extractgehaltes eines Weines, spielt die Bestimmung der halbgebundenen und freien Weinsteinsäure für die Grösse des jeweiligen Gehaltes an Mineralbestandtheilen. Und so unerlässlich die Zuckerbestimmung für eine Werth beanspruchende Weinanalyse ist, so wenig darf die Bestimmung der halbgebundenen und freien Weinsteinsäure fehlen, wenn man in den Stand gesetzt sein will, zwei der Zeit nach aus einander liegende Aschenbestimmungen eines namentlich jüngeren Weines mit einander zu vergleichen oder in Beziehung zu setzen. An der Hand unserer Methode vermag man heute mit Leichtigkeit den wechselnden Gehalt des Weines an Bitartraten zu verfolgen und den Einfluss dieses Wechsels auf die übrige Zusammensetzung des Weines zu controliren.

9. Bestimmung der Phosphorsäure.

In Betreff der Phosphorsäurebestimmung in Most und Wein beziehen wir uns auf die in der Weinstatistik für 1892 (diese Zeitschrift **32**, 651) veröffentlichten Angaben.

10. Erläuterungen und Berechnungen zur Tabelle A.

Für die Berechnung der in den Reihen 7—18, 22, 24 und 26 der Tabelle A aufgeführten Zahlen sind bereits durch die Veröffentlichungen der weinstatistischen Commission und in unseren bisherigen Auseinandersetzungen die nöthigen Unterlagen gegeben. Der Erläuterung bedürfen also noch die Zahlenreihen 19—21, 23, 25 und 27—29 unserer Tabelle.

Wenn die Bestimmung der Gesammtalkalinität der Asche einen Zahlenwerth ergibt, der höher ist, als der Bedarf der Gesammtweinsteinsäure an Basen zur Bildung von Bitartrat, wenn, mit anderen Worten, die Zahl der Cubikcentimeter Normalalkali der Aschenalkalinität in 100 *cc* Most grösser ist, als die Anzahl Cubikcentimeter Normalalkali, welche der aus dem gleichem Volum Most gefällte Weinstein zur Neutralisation erforderte (unter Einschluss der Correctur), so unterliegt es keinem Zweifel, dass die überschiessende Zahl denjenigen Antheil anorganischer Basen vorstellt, welcher an organische Säuren anderer Art, im Moste also unseres Wissens an Aepfelsäure, gebunden ist. Diese Erwägung kann die Grundlage bilden für eine indirecte Bestimmung der halbgebundenen und freien Aepfelsäure im Moste. Der Werth und die Brauchbarkeit dieser Bestimmung hängen natürlich ab von dem Grade der Genauigkeit, welcher den dazu erforderlichen directen Bestimmungen innewohnt. Zur Berechnung hat man lediglich die überschiessenden Cubikcentimeter Aschenalkalinität mit dem Aepfelsäuretiter der Normallauge (unter Berücksichtigung der Halbbindung), also mit 0,134 zu multipliciren, um so die Menge der halbgebundenen Aepfelsäure in 100 *cc* Most zu erfahren. (Reihe 20 der Tabelle A.)

Durch Abzug der Acidität der halbgebundenen Weinsteinsäure und derjenigen der halbgebundenen Aepfelsäure von der Gesammtsäure des Mostes (für diese Rechnung müssen Weinsteinsäure und Gesammtsäure auf Aepfelsäure umgerechnet sein) erhält man die freie Aepfelsäure. (Reihe 21 der Tabelle A.)

Ist keine halbgebundene Aepfelsäure zugegen, also entweder freie Weinsteinsäure vorhanden oder die Alkalinität der Asche nur gerade

genau so gross, wie die Acidität im gefällten Weinstein (mit Einschluss der Correctur), so berechnet sich die freie Aepfelsäure durch Abzug der Acidität der halbgebundenen und der freien Weinsteinsäure beziehungsweise der halbgebundenen Weinsteinsäure allein von der Gesammtsäure, unter Umrechnung auf Aepfelsäure.

Halbgebundene und freie Aepfelsäure zusammen ergeben schliesslich die Gesammtäpfelsäure. (Reihe 19 der Tabelle A.)

Die Wiedergabe der so ermittelten Befunde an halbgebundener Weinstein- und Aepfelsäure kann in zweierlei Weise erfolgen. Man kann entweder auf Bitartrat und Bimalat berechnen und hierzu conventionell das Kaliumsalz wählen, oder lediglich die in solcher Bindung befindliche Weinsteinsäure, beziehungsweise Aepfelsäure, selbst anführen. Wir haben den letzteren Weg gewählt, weil die für den anderen nothwendige Voraussetzung, dass gerade und ausschliesslich die Kaliumsalze der beiden Säuren vorhanden seien, schon bezüglich der Weinsteinsäure sehr häufig nicht zutreffen wird (z. B. dann nicht, wenn freie Weinsteinsäure berechnet werden konnte), bezüglich der Aepfelsäure aber stets irrig sein muss.

Die Aschenalkalinitäten haben wir der Einfachheit und Uebersichtlichkeit wegen in Cubikcentimetern Normalalkali ausgedrückt, unmittelbar, wie sie gefunden wurden. (Reihe 23.) Die Ausrechnung auf Kaliumoxyd oder Kaliumcarbonat, an welche gedacht werden könnte, stört nicht nur die Uebersichtlichkeit, sondern muss nothwendig erhebliche Abweichungen von der Wirklichkeit hervorbringen, da insbesondere beim Most ein bedeutender Theil der Gesammtalkalinität auf die Carbonate und Phosphate der Erdalkalien entfällt.

In Reihe 25 haben wir die Gesammtsumme aller auf den vorstehend beschriebenen Wegen ermittelten nichtflüchtigen Substanzen berechnet, hauptsächlich, um zu erfahren, wie weit diese Summe im Einzelfalle und im Allgemeinen hinter der wirklichen Gesammtheit aller nicht flüchtigen Substanzen (Reihe 26) zurückbleibt. Zur Summirung wurden die Reihen 12, 16, 19 und 22 herangezogen, und zwar die Asche nach Abzug der aus der Alkalinität berechneten Kohlensäure, die halbgebundenen Säuren nach Abzug des durch Basis vertretenen Wassers.

Der »gesammte Nichtzucker« (Reihe 27) ergibt sich aus der Differenz zwischen Trockensubstanz (Reihe 26) und Gesammtzucker (Reihe 12), der »neutrale Nichtzucker« (Reihe 28) durch weiteren Abzug der Gesammtsäure von jener Differenz. Man wird sich bei dieser Ableitung des »neutralen Nichtzuckers« bewusst bleiben müssen, dass in der Berechnung der Gesammtsäure als Weinsteinsäure ein, wenn auch nur unerheblicher, Fehler steckt.

In Reihe 29 endlich haben wir die Resultate einer Berechnung untergebracht, die zeigen soll, wie viel Oechslegrade dem vorhandenen Nichtzucker zuzuschreiben sind. Die hierzu nöthige Betrachtungsweise ist zwar keineswegs einwandfrei, aber gleichmässig angewendet führt auch sie zu vergleichbaren und, worauf es uns hierbei ausschliesslich ankommt, praktisch sehr brauchbaren Zahlen. Die Oechslegrade des entgeisteten Mostes waren in jedem Einzelfalle genauest bestimmt (Reihe 8), ebenso die Zuckergehalte (Reihe 12); es bedurfte also nur noch der Kenntniss des durch den Zucker bedingten Antheils am specifischen Gewichte. Aus den Untersuchungen von Ost[1]) folgt mit genügender Sicherheit, dass der Invertzucker in etwa 10—20 procentigen Lösungen bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1,595 besitzt, welche Zahl wir ohne merkbaren Fehler auf 1,6 aufrunden dürfen. Das Gewicht eines Liters Zuckerlösung von 0 Grade Oechsle beträgt 1000 + O*g* und setzt sich zusammen, wenn in 100 *cc* Z *g* Zucker vorhanden sind, aus 10 Z*g* Zucker und $\left(1000 - \frac{10\,Z}{1,6}\right)$ *cc* = Gramm Wasser, demzufolge ist zu setzen:

$$1000 + O = 1000 - \frac{10\,Z}{1,6} + 10\,Z, \text{ oder}$$

$$O = 3,75\,Z = \frac{15}{4}\,Z,$$

d. h. also, die Oechslegrade einer Invertzuckerlösung werden — für unsere Zwecke hinreichend genau — gefunden, wenn man die Anzahl Gramme Zucker, die in 100 *cc* der Lösung bei 15° C. enthalten sind, mit 3,75 oder $\frac{15}{4}$ multiplicirt.

Werden die für den vorhandenen Zucker berechneten Oechslegrade abgezogen von den direct gefundenen, so verbleiben diejenigen Oechslegrade, welche durch den Gesammt-Nichtzucker verursacht sind. (Reihe 29).

Diese Ausdrucksweise hat vor der Angabe der Gramme Nichtzucker in 100 *cc* den Vortheil grösserer Uebersichtlichkeit, wie ein Vergleich der Reihen 27 und 29 zeigt. Sie besitzt überdies erheblichen praktischen Werth, da man bei ungefährer Kenntniss der auf den Nichtzucker je nach Jahrgang, Lage und Traubensorte entfallenden Oechslegrade im Stande ist, mit genügender Annäherung den Zuckergehalt eines Mostes aus seinen direct beobachteten Oechslegraden durch einfache Umkehrung obiger Rechnung zu ermitteln.

---

[1]) a. a. O.

Beiträge zur Reinisolirung, quantitativen Trennung und chemischen Charakteristik von Alkaloiden und glykosidartigen Körpern in forensen Fällen, mit besonderer Rücksicht auf den Nachweis derselben in verwesenden Cadavern.

Von

Dr. Carl Kippenberger,

Privatdocenten am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Liegt dem Gerichtschemiker eine »Gift« enthaltende Substanz zur Untersuchung vor, so wird es ihm im Allgemeinen nicht schwer fallen, die Art des Giftes und sodann die eingehendere chemische Charakteristik desselben festzustellen, wenn die zu untersuchende Substanz eine derartige ist, dass sie die Isolirung des Giftstoffes in reiner Form unter allgemeinen, bekannten Cautelen gestattet. Dagegen ist die Untersuchung oftmals mit nicht geringer Schwierigkeit verbunden, wenn die Aufgabe gestellt wird, die Ab- oder Anwesenheit irgend eines Giftes in einem Gemenge aus verschiedenartigen Substanzen organischen und anorganischen Ursprungs ohne Vorkenntniss irgend welcher Indicien zu constatiren, indem eben durch diese Beimengungen die charakterisirenden Reactionen in den allermeisten Fällen sehr mannigfaltig verändert und nicht selten sogar ganz unkenntlich gemacht werden. Die Giftstoffe anorganischer Natur lassen sich in solchen Untersuchungsobjecten nach Zerstörung, beziehungsweise Oxydation der organischen Substanz unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln im Allgemeinen leicht und schnell in einer Form abscheiden, in der sie behufs genauer Feststellung ihres chemischen Verhaltens weiter verarbeitet werden können. Anders ist es aber beim Nachweise der organischen Gifte, vor allem bei dem der giftigen Alkaloide, Glykoside und gewisser narkotisch wirkender Bitterstoffe, und es ist der Zweck vorliegender Arbeit, zunächst neue Beiträge zur Kenntniss der Reinisolirung dieser Giftstoffe aus organischem Material, vornehmlich aus mit Giften dieser Art versehenen Cadavern, zu liefern. Sodann stellte ich mir die Aufgabe, auf Grund theils bekannter, theils neuer Reactionserscheinungen eine Trennung der bekannteren Giftstoffe alkaloid- und glykosidartigen Charakters zu bewirken, dabei auch exacte Resultate gebende Methoden der Einzelbestimmung der Alkaloide zu liefern und schliesslich neue Reactionserscheinungen zur Charakteristik der einzelnen Alkaloide ausfindig zu machen. Wohl wird es sich in der gerichtlich-chemischen Praxis »vorläufig« noch jeweilig nur um den Nachweis eines einzigen Giftstoffes handeln, denn es ist, wie die Fälle der Praxis darthun, dem Laien noch wenig bekannt, dass sich die chemischen

ionserscheinungen gewisser verschiedener Alkaloide gegenseitig un-
ich machen, ja nicht selten sogar ganz aufheben lassen können;
es wird sicherlich auch eine Zeit kommen, in der es Menschen
die den Versuch machen werden, durch gleichzeitige Anwendung
erer Giftstoffe die chemische Untersuchung zu erschweren und da-
ı die Todesursache der ihrem Verbrechen zum Opfer Gefallenen
elhaft erscheinen zu lassen. Die Aufstellung eines exacten quanti-
n Trennungsganges der Alkaloide kann aber auch dann schon von
atung sein, wenn der nicht seltene Fall eintritt, dass der Arzt, nach
atirung einer Vergiftung, durch Darreichung von Gegenmitteln dem
er des Vergifteten ein zweites, oder gar mehrere Alkaloide einver-
dennoch aber der Tod eintritt und dem Chemiker nunmehr die
abe gestellt wird, im Leichname die Isolirung und Trennung sämmt-
r dem Vergifteten absichtlich und unabsichtlich beigebrachten Alka-
ifte zu bewirken. Endlich ist auch der Fall nicht selten, dass vege-
sche Substanzen zur Vergiftung Anwendung finden, welche Träger
erer Alkaloide sind.

Isolirung der Alkaloide und glykosidartigen Körper.

Sind die Functionen des menschlichen oder thierischen Organismus
ı den Tod zum Stillstand gebracht, so beginnen in dem Körper
ische Veränderungen einzutreten, welche von den im lebenden Zu-
e hervorgerufenen weitaus verschiedene sind. Die organische Materie
nt sich zu zersetzen, der gesammte Stickstoff, vornehmlich der der
issmolecüle zerfällt und liefert in Gemeinschaft mit den anderen
entaren Bestandtheilen dieser Molecüle Producte, welche je nach
Einflusse der Temperatur, der Luftzufuhr und der durch die Um-
ıg zugeführten, wie der während der Zersetzung entstandenen und
ırten Mikroorganismen, verschieden sein können. Die Zersetzungs-
ıcte dieser Art zeigen in gewissen Stadien basisches Verhalten, sie
n chemisch in der verschiedensten Art, theils reducirend, theils
oxydirend und vermögen mit löslichen, freies Jod enthaltenden
indungen, mit Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure, Platinchlorid,
ksilberchlorid, Pikrinsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Fröhde's
ens, Ferro- und Ferridcyankalium, Monochromat und Bichromat,
rnitrat u. a. m. Reactionserscheinungen zu geben, welche denen der
lich vorkommenden Alkaloide mit diesen Reagentien vollkommen
ıen. Man hat dieser Classe von Zersetzungsproducten den allge-
en Namen: Cadaveralkaloide, Ptomaine oder Ptomatine gegeben.

Das chemische Verhalten dieser Verbindungen ist schon öfters Gegenstand von Forschungsstudien gewesen und vor allem sind es: Selmi, Brieger, Nencki, Salkowski, Gautier, Brunner, Kerry, Fränkel, Zülzer, Marquardt, Bence Jones, Dupré, Rörsch, Fassbender, Schwanert, Boix, Wolckenhaar, Hager, Moriggia, Battistini, Brouardel, Boutmy, Giacomelli, Ciotta, Otto, Dragendorff, Liebermann u. A., die solche alkaloidartige Zersetzungsproducte beobachtet und beschrieben haben, vornehmlich aber gebührt es dem Verdienste der ersten drei der genannten Forscher, durch eingehenderes Studium der chemischen Eigenschaften wichtige Beiträge zur Kenntniss dieser Fäulnissproducte geliefert zu haben. Es ergibt sich nun leicht, dass diese »Ptomaine« genannten Producte bei der chemischen Isolirung organischer Giftstoffe in verwesenden Cadavern die Hauptschwierigkeiten darbieten werden, und es ist der Fall, dass eine Verwechselung von diesen in Leichentheilen vorkommenden Körpern mit Alkaloidgiften von Seiten des untersuchenden Chemikers stattgefunden hat und dadurch eine gerichtliche Verurtheilung Unschuldiger hervorgerufen wurde, leider schon öfters vorgekommen. Bei derartigen Untersuchungen ist zur Isolirung, Trennung und Reinigung der Alkaloide heutzutage hauptsächlich das Stas-Otto'sche Verfahren der Extraction der Untersuchungsmaterialien mit saurem Alkohol in der Wärme und Ausschüttelung der Alkaloide mittelst Aethers aus saurer und alkalischer Lösung und mittelst Chloroforms oder Amylalkohols aus ammoniakalischer wässeriger Lösung, gewonnen durch Aufnahme der Verdunstungsrückstände der alkoholischen Extractionsflüssigkeiten, in Gebrauch. Nicht so häufig wird das Verfahren von Dragendorff benutzt, nach welchem die Untersuchungsobjecte durch wiederholte Behandlung mit angesäuertem Wasser bei circa 50° C. extrahirt werden. Die vereinigten wässerigen Auszüge werden nach der Filtration durch Vermischen mit Alkohol einigermaassen gereinigt, worauf der Alkohol nach vorheriger Filtration der Flüssigkeit abdestillirt, der nunmehr bleibende Rückstand mit saurem Wasser aufgenommen und sodann behufs Gewinnung der Alkaloide je in saurer und alkalischer Lösung mit Petroläther, hierauf zweimal mit Benzol und danach mit Chloroform ausgeschüttelt wird. Die nun noch in der Flüssigkeit vorhandenen Alkaloide werden durch Amylalkohol entfernt. Man erhält so 8 verschiedene Portionen Ausschüttelungsflüssigkeiten.

Hilger empfiehlt in Gemeinschaft mit Küster und Jansen[1])

[1]) Forschber. über Lebensmittel u. ihre Bezieh. z. Hygiene etc. Jahrg. I. 1894, S. 14; vergl. auch Mitth. aus d. pharmac. Instit. u. Laborat. f. angew. Chemie der Universität Erlangen II, S. 76.

die mit saurem Alkohol oder direct mit angesäuertem Wasser gewonnenen Extractionsflüssigkeiten, im ersteren Falle nach Abdunsten des Alkohols und Wiederaufnahme mit Wasser, mit Gypspulver zu vermengen und die Gypsmasse nach dem Erhärten und Pulvern mit Aether zu extrahiren.

Von grosser Wichtigkeit sind auch frühere Versuche von Hilger und Tamba[1]), welche ergeben, dass ätherische Lösungen von Alkaloiden und Ptomainen nach Zusatz von entsprechenden Mengen gesättigter ätherischer Oxalsäurelösung nach längerem Stehen das Alkaloid in Form eines sich krystallinisch ausscheidenden Oxalates vollkommen verlieren, während die Oxalate der Ptomaine in Lösung bleiben.

L. v. Uslar und J. Eidmann[2]) ersetzen den Aether beim Stas-Otto'schen Verfahren durch Amylalkohol, weil dieser nach ihrer Beobachtung ein besseres Lösungsvermögen für die Alkaloide besitze.

Bei vielfachen Untersuchungen in der Praxis vorkommender Fälle, wie auch bei einer Reihe von Versuchen, welche ich mit faulenden Leichentheilen, die unter normalem Tode gestorbenen Menschen entstammten, anstellte, ist es mir weder mit Hülfe des Stas-Otto'schen Verfahrens, noch unter Anwendung der Dragendorff'schen Methode, noch unter Benutzung der anderen oben angegebenen Vorschläge möglich gewesen, Ausschüttelungsrückstände zu gewinnen, welche vollkommen frei von Stoffen waren, die mit den allgemeinen Alkaloidreagentien Reactionen ergeben, und namentlich ist es der Amylalkohol, welcher beim Schütteln mit der wässerigen Extractionsflüssigkeit dieser alkaloidähnliche Producte zu entziehen vermag. Amylalkohol erscheint mir in jeder Hinsicht als eines der unangenehmsten Operationsmittel; abgesehen davon, dass die nur selten zu umgehende Verdunstung der amylalkoholischen Schüttelungsflüssigkeit die unangenehmen, die Lungen heftig irritirenden Erscheinungen hervorruft, gibt der Amylalkohol, wenn er nicht ganz frisch rectificirt worden ist, fast beständig allein schon Verdunstungsrückstände, welche auf einige der Alkaloidreagentien zersetzend einwirken. Die besten Resultate erzielte ich bei meinen Versuchen, wenn ich nach dem Vorschlage von Hilger und Tamba die Alkaloide als Oxalate abschied, doch erfolgt die Abscheidung nicht bei allen Alkaloiden quantitativ.

Von Anfang an eine Abscheidung der die Alkaloidreactionen beeinträchtigenden Substanzen zu bewirken — also schon bei der Extraction der Leichentheile — erschien mir als das zunächst anzustrebende Ziel

---

1) K. Tamba, Inaugural-Dissertation, Erlangen; nach Archiv d. Pharmacie 1887, S. 408.

2) Annalen d. Chemie 1861, S. 121.

und um Arbeiten nach dieser Richtung hin mit günstigem Erfolge zu erhalten, war es nöthig, der chemischen Natur der mit »Leichenalkaloide oder Ptomaine« und der mit dem allgemeinen Namen: »Leichenzersetzungsproducte« bezeichneten Körperklassen näher zu treten.

Betrachten wir zunächst die lebende Zelle näher und nehmen wir von ihren Bestandtheilen das Eiweiss und die diesem nahestehenden Verbindungen: die Proteïde, Lecithine und Cholesterine als Ausgangspunkt unserer Betrachtung, so wissen wir aus physiologisch-chemischen Arbeiten, dass nach Absterben der Zelle das Eiweiss bei der fauligen Gährung unter Luftabschluss ausser in Albumosen und Peptone in flüchtige fette Säuren, in Ammoniak, Kohlensäure, Methylmercaptan zerfällt und ausserdem allmählich eine Zersetzung in aromatische und aus deren Zerfall auch in nicht aromatische Säuren erleidet. So bilden sich zum Beispiel Leucin, Leuceïn und Paraoxphenylamidopropionsäure und aus Zerfall der letzteren Hydroparacumarsäure neben Oxyphenylessigsäure und Parakresol. Auch Indol und Skatol zählen zu den Fäulnissproducten des Eiweisses. Der Schwefel des Eiweisses tritt hierbei zum grösseren Theile als Schwefelwasserstoff auf, theils als solcher frei, theils in Verbindung mit dem während der Zersetzung gebildeten Ammon als Schwefelammon, und wirkt auf die eisenhaltigen Verbindungen unter Bildung von Sulfhämoglobin ein, diesen Producten damit eine grünliche Färbung verleihend. Durch Oxydation des Eiweisses können aber auch Guanidine und aus diesen Guanamine entstehen.

Die Proteïde, darunter hauptsächlich die Nucleïne, sodann die Blutfarbstoffe (Oxyhämoglobin und Hämoglobin), Mucin, Metaalbumin und Paraalbumin (Gemenge von Globulinen mit Kohlenhydraten), den Eiweissstoffen nahe stehende und complicirt zusammengesetzte Stoffe, liefern beim Zerfall Eiweiss sowie eisen- und phosphorhaltige Verbindungen, zum Beispiel Nucleïnsäure, bei deren weiterer Zersetzung wiederum eine Reihe von Substanzen, namentlich Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin, vier von Kossel mit dem Namen Nucleïnbasen belegte basische Stoffe, entstehen.

Die Spaltungsproducte der Lecithine sind: Glycerinphosphorsäure Fettsäuren, Neurin und Cholin, welch' letzteres sich bei der weiteren Fäulniss in Methylamin, Ammoniak, Kohlensäure und Sumpfgas weiter zersetzen kann, während die Cholesterine, jene im Blut, in der Galle und in der Nervensubstanz vorkommenden einwerthigen Alkohole voraussichtlich in der Hauptsache zu Fettsäuren zerfallen werden.

Um derartige Leichenzersetzungsproducte, wie sie nach den allgemeinen theoretischen Schlüssen der chemischen Veränderung abge-

storbener Zellsubstanz entstehen werden, zu erhalten und damit selbst Versuche anzustellen, nahm ich eine Parthie Leichentheile in Arbeit, welche mir durch das liebenswürdige Entgegenkommen der Herren Professor Dr. Ribbert und Prosector Dr. Felix vom hiesigen pathologischen Institute und von der Anatomie der Universität in bereitwilligster Weise sowohl zu den nächstfolgenden, wie den weiter unten — am Schlusse der Arbeit — angeführten Versuchen zur Verfügung gestellt wurden.

Es gelangten etwa 15 Pfund Leichentheile: Herz, Niere, Milz, Magen nebst Inhalt, Leber, Gehirn und etwas Muskelsubstanz[1]) zur Verarbeitung. Dieselben wurden möglichst fein zerkleinert und zu ungefähr gleichen Theilen in 5 Gefässe vertheilt. Der Inhalt zweier Gefässe wurde unter Zusatz von etwas Säure und derjenige zweier anderer Gefässe unter Zusatz von Alkali bis zum geringen Vorwalten desselben je einzeln mit 80procentigem Alkohol und Wasser und schliesslich der Inhalt des fünften Gefässes lediglich unter Wasserzusatz, sämmtlich unter Abschluss der Luft, 6 Wochen lang der fauligen Gährung überlassen.

Während die alkoholischen Auszüge gelbe bis rothgelbe Färbung zeigten, waren die wässerigen Auszüge sämmtlich stark dunkel gefärbt und die auf der Oberfläche schwimmenden organischen Theile zeigten grünschillernde, von der Bildung von Sulfhämoglobin herrührende Färbungen. Die von den fleischigen Theilen durch leichtes Abpressen derselben befreiten und sodann filtrirten Extractionsflüssigkeiten wurden nun weiter untersucht. Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden im Wasserbade durch Destillation vom Alkohol befreit, der wässerige Rückstand mit mehr Wasser verdünnt und derjenige der alkalischen dieser Auszüge, welcher eine starke Trübung zeigte und von Anfang an schon stärker gefärbt war als der saure, hellgelb gefärbte und beim Abdestilliren des Alkohols klar bleibende Auszug, filtrirt und dann zunächst versucht, eventuell gelöstes Fett durch Ausschütteln mit Petroläther zu entfernen. Der Versuch zeigte jedoch, dass Fette nur in solch' minimalen Spuren vorhanden waren, dass von der Ausschüttelung mit Petroläther, welcher, zumal bei den wässerigen, viel schleimige Stoffe enthaltenden Auszügen, Veranlassung zu unangenehmer Bildung von Emulsionen gab, Abstand genommen werden konnte.

Gegenüber vielen Reagentien war das Verhalten sämmtlicher Filtrate, der alkoholischen und der wässerigen, der unter Zusatz von Alkali und

[1]) Um Missverständnissen vorzubeugen, bemerke ich, dass ich sämmtliche Leichentheile selbstverständlich in uninjicirtem Zustande in Arbeit genommen habe.

der unter Zusatz von Säure bewirkten Extractionsflüssigkeiten, fast dasselbe. Sie erwiesen sich sämmtlich reich an Albumin, Propepton und namentlich Pepton. In den alkoholischen Auszügen gelang die Xanthoproteïnreaction nach Entfernung des Alkohols, wie oben angegeben, ohne weiteres.

Die Reaction auf Hemialbumose (Propepton) — Biuretreaction in der Kälte — trat vornehmlich in der unter Zusatz von Säure bewirkten alkoholischen Extractionsflüssigkeit sehr schön ein, voraussichtlich, weil diese Lösung am wenigsten Albumin enthielt.

Der Nachweis von Pepton in den wässerigen Flüssigkeiten geschah separat je in einem Theile derselben, indem die Flüssigkeiten zunächst mit Ammoniumsulfat gesättigt, sodann erhitzt und siedend heiss filtrirt wurden. Die klare Flüssigkeit wurde sodann zunächst bei Seite gestellt; es schieden sich allmählich einzelne Krystalle aus, von denen abfiltrirt wurde. Das Filtrat, mit Wasser stark verdünnt, gab, mit Gerbsäure vorsichtig gefällt, einen reichlichen Niederschlag; letzterer wurde nach Abfiltriren der Flüssigkeit noch feucht mit überschüssigem Baryumhydroxyd zerlegt, sodann in Wasser gelöst und hierauf der Ueberschuss von Baryumhydroxyd durch Kohlensäure entfernt. Im Filtrate erfolgte der Nachweis des Peptons in bekannter Weise.

Bromwasser, Pikrinsäure, Gerbsäure, Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure gaben in jeder der Flüssigkeiten reichliche Fällungen. Phosphorsäure konnte in allen Flüssigkeiten nachgewiesen werden. Die meiste Menge war hier in den wässerigen, alkalischen Auszug übergegangen. Nachdem das überall reichlich vorhandene Albumin durch Erhitzen der Flüssigkeit unter Zusatz von wenig Essigsäure entfernt und sodann das Propepton mittelst Ferriacetatlösung abgeschieden worden war, wurden die Flüssigkeiten mit folgenden Resultaten untersucht:

Mit Alkalihydroxyd erwärmt, bildete sich reichlich Ammoniak.

Quecksilberjodidjodkalium erzeugte in der Kälte eine schwache Opalescenz, beim Erhitzen einen Niederschlag, der in Alkohol unlöslich war. Pikrinsäurelösung rief eine ziemlich starke Trübung hervor und Eisenchlorid gab stark blutrothe Färbung.

Quecksilberchlorid gab in den wässerigen Flüssigkeiten Niederschläge, in den alkoholischen Extractionsflüssigkeiten trat keine Veränderung ein.

Ammoniakalische Silberlösung wurde von jeder der Flüssigkeiten allmählich, aber ziemlich reichlich, zu metallischem Silber reducirt, mit schwefliger Säure kaum entfärbte Fuchsinlösung aber nicht gefärbt. Proben der wässerigen Flüssigkeiten unter vermindertem Drucke zur Syrupconsistenz verdunstet, mit Alkohol aufgenommen, mit etwas Kali-

ge und sodann mit wenigen Tropfen Chloroform versetzt, gaben beim Erzen, wenn auch schwach, so aber doch noch deutlich, den Isonitrilgeruch.

Die mit wenig saurem Wasser aufgenommenen Rückstände der koholischen Extractionen gaben, mit Schwefelwasserstoffwasser und lann mit wenig Eisenchloridlösung versetzt, schwach blaue Färbung. ıe andere Probe dieser Lösungen mit Kaliumbichromat und Schwefelıre oxydirt, sodann mit Aether ausgeschüttelt und der Verdunstungsıkstand des letzteren mit freiem Hydroxylamin reducirt, ergab folgende actionen: Eisenchlorid erzeugte eine blauröthliche Färbung; ammoıkalische Silbernitratlösung wurde sofort reducirt und alkalische Kupferıung, in geringer Menge zugesetzt, ergab Grünfärbung und beim Erhitzen r Flüssigkeit Abscheidung von Kupferoxydul. Mit den wässerigen Exactionsauszügen traten diese Reactionserscheinungen nicht ein.

Sämmtliche Flüssigkeitsproben gaben mit wenig Natronlauge und ıdann mit Schwefelammonium bis zur starken Gelbfärbung versetzt, hierauf ı Wasserbade zur Trockne verdunstet, mit einigen Tropfen Salzsäure ıd wenig Wasser aufgenommen und alsdann mit zwei Tropfen Eisenloridlösung versetzt, blutrothe Färbung. —

Aus diesen Reactionserscheinungen lässt sich schliessen, dass sämmtıe Extractionsflüssigkeiten, und zwar wie vorauszusehen war, diejenigen ch Extraction der Leichentheile mit Wasser gewonnenen in erhöhtem asse als wie die durch Ausziehen mit Alkohol erhaltenen, reichı Pepton, Albumin und etwas Hemialbumose (Propepton) enthielten. rch die Isonitrilreaction wurde in den wässerigen Flüssigkeiten die wesenheit amidhaltiger Verbindungen constatirt, während die Farbencheinungen mit Eisenchlorid, namentlich in den alkoholischen Ausen, auf Diamine hindeuten lässt und diese Vermuthung durch die dation zu Chinon und darauf folgende Reduction zu Hydrochinon, änzt und unterstützt wurde. Die reducirende Einwirkung auf Silberat lässt auf die Gegenwart aldehydartiger Körper schliessen und die dung von Rhodannatrium in der mit Natriumhydroxyd und Schwefelmonium versetzten Lösung führt zur Annahme der Gegenwart von Cyanbindungen, wobei es denkbar ist, dass sich Nitrilverbindungen, wenigns zum Theil, mit dem während der Verwesung gebildeten Schwefelwasserff zu Thiosäureamiden verbunden haben werden.[1]) Nitroverbindungen

---

[1]) Die Gegenwart von Cyanverbindungen unter den während der Verwesung tstehenden Zersetzungsproducten kann für die gerichtlich-chemische Praxis von deutung sein. Es sind hierüber in der Litteratur bereits verschiedenartige Beobhtungen bekannt gemacht worden und bitte ich daher meine obige Angabe so lange it Vorbehalt aufnehmen zu wollen, bis ich diese auf Grund weiterer Versuche ırch eine specielle Arbeit, deren baldiges Erscheinen ich in Aussicht stelle, einhend ergänzt haben werde.

konnten nirgends nachgewiesen werden; diese erscheinen hier auch ausgeschlossen, da ja reducirende Körper vorhanden sind, welche eventuell vorhandene Verbindungen dieser Art in Amidbasen umgewandelt haben würden.

Weitgehende Schlüsse auf die chemische Art der Zersetzungsproducte in verwesenden Cadavern lassen sich auf Grund obiger Versuche selbstredend nicht ziehen. Die Resultate zeigen indessen, dass bei der Reinisolirung der Alkaloide in Vergiftungsfällen, wo bei der Untersuchung menschlicher Cadaver ähnliche Verhältnisse, wie die oben angeführten, vorherrschend sein werden, das Hauptaugenmerk auf die Entfernung des Peptons, sodann des Albumins und endlich auf Zersetzung oder Beseitigung der aus diesen sich etwa gebildet habenden weiteren Zersetzungsproducte zu richten ist. Eine wissenschaftlich gründliche und die Verhältnisse vollkommen klarlegende chemische Beurtheilung der fraglichen Zersetzungsproducte kann erst dann gegeben werden, wenn es gelungen ist, die verschiedenartigen, unter verschiedenen, aber ganz bestimmten Cautelen durch die Verwesung entstandenen chemischen Producte nicht allein einer qualitativen Prüfung und quantitativen Trennung zu unterziehen, sondern vielmehr **vor allem** die Constitution dieser Verbindungen festzustellen. Hierzu ist es aber nöthig, mindestens mehrere Centner faulende Cadaver zu verarbeiten, und ich kann nicht umhin an dieser Stelle meinem Zweifel Ausdruck zu verleihen, ob sich unter den normalen Leichenzersetzungsproducten überhaupt jemals Producte finden werden, welche ihrer chemischen Constitution nach den in der Natur vorkommenden, im pflanzlichen Organismus gebildeten Alkaloiden vollkommen analog sind, in wissenschaftlicher Hinsicht also den Namen Cadaver-»Alkaloide« verdienen würden.

Wenn man die so überaus zahlreichen Litteraturangaben über die mit dem Namen Cadaver-Alkaloide belegten Zersetzungsproducte verfolgt, so findet man zumeist lediglich Angaben über Reactionen, welche die betreffenden Producte mit den allgemeinen Alkaloidfällungsmitteln, wie freies Jod enthaltende lösliche Verbindungen, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Gerbsäure, Ferrocyankalium u. a., sodann mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Fröhde's und Erdmann's Reagens geben, während eine nähere Untersuchung der Constitution dieser Körper, auch nur in qualitativer Richtung, zumeist unterblieben ist. Nur Brieger, Nencki, Gautier und Salkowski sind auch in dieser Hinsicht forschend thätig gewesen und vor allem ist es Brieger, der durch seine zahlreichen und mühevollen Arbeiten eine Classification dieser

Körper zu ermöglichen versucht hat. Dabei hat sich aber ergeben, dass alle die Producte, welche in vielen Büchern zum Theil noch heute mit dem Worte Leichen-»Alkaloide« bezeichnet sind, organische, zum Theil giftig wirkende Basen sind, die indessen mit dem, was wir unter dem Namen »Alkaloid« verstehen, nicht zusammenfallen[1]) und ich wage es vielmehr, die Vermuthung auszusprechen, dass viele in der Litteratur unter lediglicher Angabe von Reactionserscheinungen mit den allgemeinen Alkaloidreagentien angeführte Producte ein Gemenge von Pepton in erster und Albumin in zweiter Linie gewesen sind, das sich in geringer Menge bei den üblichen Ausschüttelungsverfahren mit Aether dem letzteren beigemengt hat, da ja der Aether im Stande ist, etwas wässerige Flüssigkeit aufzunehmen. Es können sich hierbei natürlich auch weitere Zersetzungsproducte beigemischt haben, Producte indessen, welche normale, chemisch wohl charakterisirte Verbindungen einfacherer Art sein werden, die in verschiedenartig zahlreicher Menge entstanden sind, aber durch ihre gleichzeitige Gegenwart die quantitative Trennung ungeheuer erschweren. Diese Verbindungen, meist Amine, Amidosäuren, Amide, Nitrile, schwefelhaltige Producte, Körper aldehydartiger Natur etc. sind beim Nachweise der Alkaloide weit weniger hinderlich; sie können in manchen Fällen durch Erhitzen allein schon zerlegt werden, wenn ich auch nicht dem häufig üblichen Verfahren der Zersetzung mit Magnesiumoxyd in der gerichtlich-chemischen Praxis beistimmen kann, da beim Eindunsten solcher Mischungen bei einzelnen Giftstoffen, zum Beispiel Picrotoxin, Aconitin, leicht Zersetzungen dieser eintreten können.

Gelang es nun ein Mittel zu finden, aus den Extractionsflüssigkeiten Pepton und Albumin zu entfernen, oder von Anfang an ihre Lösung zu verhindern, aber ohne dass die eventuell vorhandenen und deshalb zu isolirenden giftigen Alkaloide, Glykoside etc. zersetzt werden, sondern diese vielmehr in Lösung bleiben, so musste dies zunächst als die hauptsächlichste Lösung der Aufgabe der Reinisolirung dieser Giftstoffe zu bezeichnen sein. Hierzu glaube ich in der Anwendung von Gerbsäure

---

[1]) Man kann ja andererseits allerdings mit Bezug auf die Zusammensetzung einzelner früher mit dem Namen Alkaloid belegter Körper, wie zum Beispiel Coffeïn, Theobromin, die man längst als methylirtes Xanthin erkannt hat, den Begriff Alkaloid nicht in enge Grenzen ziehen, da es möglich ist, dass noch manche ihrer Constitution nach bis jetzt noch unbekannte, aus pflanzlichen Organen isolirte, mit dem Namen Alkaloid bezeichnete Körper sich als Basen von einfacherer Zusammensetzung zu erkennen geben, als die, welche wir heute mit dem Namen Alkaloid zu bezeichnen pflegen.

das beste Mittel gefunden zu haben. Erwärmt man pepton- und albuminhaltige Flüssigkeiten mit Gerbsäurelösung im Ueberschusse, so wird schon bei 30—40 °C. Pepton und Albumin gefällt und man erhält ein ungefärbtes Filtrat, das mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Ferrocyankalium etc. keine Veränderung mehr zeigt. Bekanntermaassen werden nun auch die meisten Alkaloide durch Gerbsäure gefällt. Wie ich nun aber weiter unten, unter: »Einwirkung von Gerbsäure auf Glycerin, auf Alkaloide und glykosidartige Körper« zeigen werde, lösen sich diese gerbsauren Alkaloide sowohl, wie auch die durch die Einwirkung der Gerbsäure auf die Glykoside entstandenen unlöslichen gerbsauren Verbindungen dieser in glycerinhaltigen Flüssigkeiten unter Bildung von glycerinogerbsaurer Verbindung auf, und diese Thatsache benutzend, gelang es mir ein Verfahren aufzustellen, das gestattet, diese Giftstoffe aus den verwesenden Cadavern in reinem Zustande zu isoliren. Der Versuch, einen wässerigen Auszug, gewonnen durch 6 wöchentliche freiwillige Verwesung faulender menschlicher Leichentheile — die Verwesung war bis ins alkalische Gährungsstadium geschritten — mit Gerbsäurelösung bei oben erwähnter Temperatur so zu reinigen, dass das Filtrat mit Lösungen von Jodjodkalium, Quecksilberjodidjodkalium, Pikrinsäure, Platinchlorid, keinen Niederschlag mehr gab, Phosphormolybdänsäure durch die im Ueberschusse vorhandene, gelöste Gerbsäure nur dunkel gefärbt, dann mit Ammoniak versetzt aber nicht einmal jene Bläuung zeigte, wie sie bei der Gegenwart geringster Mengen gewisser Zersetzungsproducte aufzutreten pflegt, lässt die Brauchbarkeit dieses Verfahrens schon von vornherein erkennen. Nichts destoweniger stellte ich auch Versuche, zunächst ohne Alkaloidzusatz, durch directe Extraction faulender Leichentheile mit glycerinhaltigen wässerigen Flüssigkeiten an.

Bevor ich zur Beschreibung dieser Versuche übergehe, möchte ich über die Ausschüttelungsflüssigkeit einiges vorausschicken. Wie schon oben erwähnt, wird als solche bei dem gebräuchlichsten Verfahren — dem nach Stas-Otto — Aether angewandt.

Ich möchte anstatt der Anwendung des Aethers die des Chloroforms als bei weitem besser bezeichnen. Während Aether durch Schütteln mit wässerigen Flüssigkeiten bekanntermaassen Wasser aufnimmt und damit direct eine Quelle zur Beimischung der in den wässerigen Extractionsflüssigkeiten eventuell vorhandenen Zersetzungsproducte liefert, bietet Chloroform den Vortheil gar kein Wasser aufzunehmen; es mischt sich lediglich in ganz geringer Menge der wässerigen Flüssigkeit bei.

Eine Anwendung von Chloroform findet bereits auch in einzelnen Phasen des oben erwähnten Verfahrens nach Dragendorff statt. Die Benutzung von Chloroform unterstützt aber auch der Vortheil, dass dasselbe für die meisten Alkaloide und hier in Betracht kommenden glykosidartigen Körper ein weit besseres Lösungsmittel bildet, als der Aether. So lässt sich z. B., wie vergleichende Versuche zeigten, Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin, Cantharidin und Papaverin aus saurer Lösung mittelst Chloroforms weitaus schneller quantitativ ausschütteln, als dies bei der Ausschüttelung mit Aether der Fall ist. Bei Digitalin und Colchicin ist sogar eine quantitative Ausschüttelung mit Aether allein kaum möglich. Der Vortheil des Chloroforms tritt aber auch beim Vergleich der Ausschüttelungsversuche in alkalischen Flüssigkeiten scharf hervor, und hier sind es vor allem die so häufig vorkommenden Alkaloide Strychnin und Atropin, welche sich der wässerigen Flüssigkeit weitaus leichter mit Chloroform als wie durch Aether vollständig entziehen lassen.

Bei meinen Versuchen, welche dazu dienen sollten, zu erfahren, ob nach der Behandlung mit Gerbsäurelösung aus den Extractionsflüssigkeiten noch Substanzen in die Ausschüttelungsflüssigkeiten übertreten, welche den Nachweis von Alkaloiden beeinträchtigen können, wandte ich daher Chloroform an.

Die Auszüge wurden nach der Filtration zunächst mit Petroläther entfettet, und sodann nacheinander je nach vorherigem Zusatz von Säure, Alkali und Ammoniak in geringem Ueberschusse, im Scheidetrichter mit Chloroform geschüttelt, die Chloroformschicht abgenommen und hierauf behufs Abdestilliren erwärmt. Hierbei hinterblieb kein Rückstand; dennoch wurde bei jedem Versuche in den Destillationskolben etwas angesäuertes Wasser gegeben und dieses dann mit Lösungen von Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure und Quecksilberjodidjodkalium, Erdmann's Reagens, Fröhde's Reagens, concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure etc. geprüft, wobei jedoch eine Veränderung nie eintrat. Auch Eisenchlorid und Eisenacetat rief in diesen wässerigen Lösungen keine Veränderung hervor, ein Zeichen, dass Chloroform auch nicht Spuren der in der wässerigen Ausschüttelungsflüssigkeit vorhandenen Gerbsäure gelöst hatte, was für unsere Fälle von Wichtigkeit ist, da sich ja bei eventuell gelöster Gerbsäure im Chloroformrückstande unlösliches gerbsaures Alkaloid vorfinden würde.

Versuche, die mit Alkaloid enthaltenden faulenden Leichentheilen angestellt wurden und die ich weiter unten bei der Beschreibung der

Trennungsmethoden der Alkaloide angeben werde, führten zu denselben günstigen Resultaten; hier wurden die Alkaloide vollständig frei von Verunreinigungen erhalten, so dass sie direct zur Wägung gelangen konnten und Controlbestimmungen durch Tritationsmethoden sie als Alkaloide in reiner Form charakterisirten.

Zur Aufstellung eines Ausschüttelungsganges der Alkaloide war sodann noch festzustellen, ob Petroläther — wie oben benutzt — das beste Entfettungsmittel sei, und wie sich dieser sowohl Chloroform, wie einer wässerigen Glycerinlösung gegenüber beim tüchtigen Schütteln verhalte. Zu Vergleichsversuchen gelangten verschiedene Fractionsproben des Petroläthers, wie solche unter dem Namen »Petroläther« vorkommen, und es wurde hierbei gefunden, dass sich sämmtliche Petroläthersorten, Fractionsproducte von 30—100° bezeichnet, mit Chloroform ziemlich reichlich mischen, nur die mit 105—140° signirte Petroläthersorte war in Chloroform nur wenig löslich. Petroläther, zwischen 70—140° siedend bezeichnet, zumal solcher zwischen 100—140°, ist in Glycerin in geringer Menge löslich, und gibt, sofern das Glycerin nicht mit Wasser verdünnt ist, leicht Veranlassung zur Emulsionbildung. Petroläther von der Siedetemperatur 30—50° löst sich indessen in Glycerin gar nicht und trennt sich auch leicht von diesem nach dem Durchschütteln. Auch aus anderen naheliegenden praktischen Gründen ist der Petroläthersorte, welche zwischen 30—50° siedet, der Vorzug zu geben, ohne selbstverständlich damit enge Grenzzahlen angeben zu wollen.

Wendet man anstatt der wässerigen Glycerinlösung Schleim enthaltende Flüssigkeiten an, wie solche bei der Extraction von Cadavern ohne Anwendung von Gerbsäure resultiren, so erhält man bei der Schüttelung mit Petroläther und nicht selten auch bei der späteren Behandlung mit Chloroform unangenehme Emulsionen. Ich möchte nun gleich hier betonen, dass sich diese emulsionsartigen Mischungen durch schwaches Erwärmen derselben im Wasserbade leicht trennen lassen. Hat man nun die Extractionsflüssigkeiten mit Petroläther entfettet, so ist es gut, sie zunächst durch schwaches Erwärmen von noch mechanisch beigemengtem Petroläther zu befreien, worauf zunächst in saurer und dann in alkalischer Flüssigkeit ausgeschüttelt wird. Die Glycerinlösung trennt sich von dem Chloroform sehr gut, wenn letzteres mindestens in der Menge vorhanden ist, dass sein Volumen dem der Glycerinlösung gleich ist.

Nun ist noch ein Punkt zu berücksichtigen. Bekanntlich geben die Alkaloide Morphin, Narceïn und Curarin, und wie ich durch Ver-

suche feststellte, auch der Giftstoff Strophantin weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung in Aether, Chloroform, Benzol etc. über. Die Ausschüttelung dieser Körper gelingt nur aus ammoniakalischer Lösung mit Hülfe von warmem Amylalkohol. Bereits zu Anfang dieser Abhandlung aber habe ich erwähnt, dass Amylalkohol aus dem Grunde in forensen Fällen ein schlechtes Lösungmittel für die Alkaloide ist, weil er selbst allzuhäufig Verunreinigungen enthält, welche sich zumeist auch durch Fraction nicht trennen lassen. Die genannten Giftstoffe gehen aber aus ammoniakalischer Flüssigkeit in Chloroform entweder gar nicht — Strophantin, Curarin, Narceïn nur in Spuren — oder nur in sehr geringen Mengen — Morphin — über. Wie nun Versuche zeigten, bietet Kochsalz ein Mittel, viele Alkaloide aus ihren Lösungen auszuscheiden. Sättigt man eine wässerige Alkaloidlösung mit Kochsalz, so scheidet sich fast in allen Fällen das Alkaloid als solches aus, ist sodann ein Lösungmittel für die Alkaloide in Form einer Ausschüttelungsflüssigkeit geboten, — eine Flüssigkeit also, die sich nicht mit der wässerigen Kochsalzlösung mischt — so wird das Alkaloid in diesem Falle der wässerigen Flüssigkeit leicht entzogen werden können. Weitere Versuche ergaben nun aber auch, dass Morphin durch kohlensaure Alkalien gefällt, Narceïn zwar nicht wie Morphin unlöslich, aber immerhin ausschüttelungsfähig gemacht wird und beide durch a l k o h o l h a l t i g e s Chloroform quantitativ entfernt werden können. Setzt man daher der durch Alkalihydroxyd in der zweiten Ausschüttelungsphase alkalisch gemachten Flüssigkeit etwas Alkalibicarbonat hinzu, so bildet sich Alkalisesquicarbonat beziehungsweise Alkalicarbonat; eine zweimalige Ausschüttelung mit 10 % Alkohol enthaltenden Chloroform entzieht dann der wässerigen Flüssigkeit sowohl Morphin, wie auch Narceïn, die Chloroformschicht wird abgenommen und es können ihr sodann die Alkaloide durch Schütteln mit saurem Wasser wieder entzogen werden. Strophantin wird bei dieser Operation aus der wässerigen Flüssigkeit weder gefällt, noch durch die alkoholhaltige Chloroformlösung entfernt. Strophantin ist derjenige Giftstoff, welcher bei den Ausschüttelungsversuchen am hartnäckigsten in der wässerigen Flüssigkeit zurückbleibt, die quantitative Ausschüttelung desselben gelingt aber mit Hülfe einer Mischung gleicher Volumtheile Chloroform und Aether, in welche er nach zweimaliger Ausschüttelung sowohl aus saurer, als auch aus alkalischer Lösung übergeht, wobei es zweckmässig ist, den oben erwähnten Zusatz von Kochsalz zur wässerigen Flüssigkeit zu machen. Die alkalische Flüssigkeit hat den Vorzug, dass sie keine

Gerbsäure an die Chloroformäthermischung abgibt, auch wenn letzteres durch die vorherige Behandlung der wässerigen Flüssigkeit mit alkoholhaltigem Chloroform alkoholhaltig geworden sein sollte.

Der Gang der Methode ist folgender:

Die auf Alkaloide und andere hier in Betracht kommende Giftstoffe zu untersuchende Masse — verwesende Cadaver — wird

a. direct mit reichlich Gerbsäure enthaltendem Glycerin — mit oder ohne Zusatz von Wasser — zwei Tage lang bei circa 40° C. extrahirt, die Flüssigkeit danach durch Abpressen der festen Substanzen — ich habe mich mit Vortheil einer kleinen Handdruckpresse, so wie sie zum Pressen von Obst angewendet wird, bedient — von diesen getrennt, vom Blutfibrin und eventuell gelösten Albumin durch Erhitzen auf circa 50° C. befreit, sodann nach Erkaltenlassen derselben filtrirt und nun

b. behufs Entfettung zweimal mit Petroläther geschüttelt, der letzte Theil des Petroläthers durch Erwärmen im Wasserbade entfernt und die Alkaloide nunmehr, wie oben angegeben, zunächst aus saurer, dann aus alkalischer Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt, worauf eine weitere Ausschüttelung aus der mit Alkalibicarbonatlösung versetzten Flüssigkeit mit alkoholhaltigem Chloroform, und endlich eine solche aus saurer oder alkalischer Lösung unter eventuellem Zusatz von Kochsalz mit ätherhaltigem Chloroform folgt.

Bei der Behandlung mit Petroläther gehen in diesen neben Fett über: Spuren von Veratroïdin und Jervin. Bei der Ausschüttelung der sauren Flüssigkeit mit Chloroform werden von letzterem aufgenommen:

Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin, Cantharidin, Papaverin, Aconitin, Narcotin, Jervin, Geissospermin und geringe Mengen von Delphinin, Brucin und Veratrin, sowie Spuren von Narceïn und Strychnin.

Bei der Ausschüttelung der durch Alkalihydroxydzusatz alkalisch gemachten Flüssigkeit mittelst Chloroforms gehen in dieses über:

Atropin, Codeïn, Emetin, Brucin, Veratrin, Sparteïn, Coniin, Nicotin, Strychnin, Pilocarpin, Apomorphin und eventuell noch vorhandene Narcotin- und Papaverinmengen.

Die nunmehr mit Alkalibicarbonat versetzte und sodann mit alkoholhaltigem Chloroform geschüttelte Flüssigkeit gibt an letzteres ab: Morphin und Narceïn, und die sodann mit Kochsalz gesättigte Flüssigkeit lässt beim Schütteln mit ätherhaltigem Chloroform Strophantin in dieses übertreten.

Anstatt der oben angeführten Methode der directen Extraction mit gerbsäurehaltiger Glycerinflüssigkeit kann man natürlich auch die heute übliche Extraction mit saurem Alkohol vornehmen, den Alkohol nach Trennung von den festen Partikeln verdunsten, den Rückstand sodann mit Wasser aufnehmen und dann mit glycerinhaltigem Wasser unter Zusatz genügender Mengen Gerbsäure reinigen. Das erstere Verfahren hat den Vortheil der innigen Extraction ohne Anwendung grosser Erhitzung; das Glycerin bildet mit den fettartigen Bestandtheilen emulsionsartige Mischung und extrahirt die Leichentheile bei einer Temperatur von 40° C. auch dann, wenn dieselben durch Adipocirebildung fest und klumpig geworden sind; es hat aber gegenüber der alkoholischen Extraction den Nachtheil, dass dabei durch den Glyceringehalt einzelne eventuell vorhandene Gifte anorganischer Art — speciell Arsen und Blei — in erheblicherer Menge als bei dieser gelöst werden, und dadurch späterhin eine etwas längere Zeit dauernde Behandlung mit oxydirenden Mitteln behufs Zerstörung des Glycerins zum darauffolgenden Nachweise der anorganischen Gifte nothwendig macht.

Man hat auch schon früher die gerbsauren Verbindungen als Ausgangspunkt zur Herstellung reiner Alkaloide benutzt, indem man die Alkaloid enthaltenden gerbsauren Niederschläge noch feucht mit überschüssigem Blei- oder Zinkcarbonat oder mit Bleihydroxyd zerlegte, sodann zur Trockne verdampfte und den Rückstand mit Alkohol, Aether oder Chloroform extrahirte. Dass die Anwendung dieser Methode in der forensen Chemie grosse Ungenauigkeit hervorruft, ergibt sich von selbst, wenn man bedenkt, dass diese Art der Fällung der Alkaloide einerseits nur eine unvollständige Abscheidung derselben erreicht und andererseits mit der Extraction der Mischung auch kleine Mengen von Blei oder Zink in die Extractionsflüssigkeit übergehen und hier durch Schwefelwasserstoff entfernt werden müssen, was wieder Umständlichkeiten hervorruft. Endlich kommt noch hinzu, dass durch Erhitzen der Niederschläge von gerbsaurem Alkaloid mit Hydroxyden und Carbonaten von Blei oder Zink einerseits in geringer Menge eine Ueberführung in lösliche gallussaure Verbindung, und andererseits eine Zersetzung der Alkaloide — das Eintrocknen muss bis zur Staubtrockne geschehen — leicht herbeigeführt werden kann.

Der Ueberführung in die lösliche glycerinogerbsaure Verbindung der Alkaloide, welche eine directe Ausschüttelung der Alkaloide gestattet, wird daher ohne weiteres den Vorzug zu geben sein.

Einwirkung von Gerbsäure auf Glycerin, auf Alkaloide und glykosidartige Körper.

Die Gerbsäure vermag sich in Glycerin, wie bekannt, weit reichlicher zu lösen als in Wasser, und als ich die Beobachtung machte, dass sich auch eine Anzahl gerbsaurer Verbindungen, gerbsaure Alkaloide und einzelne Verbindungen von Gerbsäure mit Metalloxyden, in Glycerin zu lösen vermögen, kam ich auf den Gedanken, dass bei der Einwirkung von Gerbsäure auf Glycerin nicht ein einfacher Lösungsvorgang stattfindet, sondern dass sich hier eine bestimmte Verbindung bilden wird. Um zu constatiren, ob diese Annahme eine richtige sei, trocknete ich verschiedene als »purissimum« bezeichnete Proben Gerbsäure bei 105° bis zur Gewichtsconstanz, gab sie dann in krystallisirtes Glycerin, welches in einem kleinen Kolben im Glycerinbade ebenfalls einige Zeit auf 105° erwärmt und sodann, unter Abschluss der Luft mittelst Natronkalkröhren, auf 50° abgekühlt worden war, verschloss den Kolben mit einem Kautschukstopfen, durch dessen Bohrung eine mit trockenem Chlorcalcium gefüllte Röhre mündete, und erhitzte wiederum auf 100—105°. Bei allen Versuchen konnten nunmehr im unteren Theile der Chlorcalciumröhre Wassertropfen wahrgenommen werden, wie auch eine ständige Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre mit der Waage constatirt wurde, während das Glycerin und die Gerbsäure je allein auf diese Temperatur erhitzt, kein Wasser abgaben. Eine Veränderung musste also stattgefunden haben. Das mit Gerbsäure in der Wärme gesättigte Glycerin stellte eine zähe, klebrige, in Wasser sich nur allmählich lösende Masse dar, die, auch starker Kälte ausgesetzt, nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Versetzt man mit Gerbsäure aus Alkaloidlösung frisch gefälltes gerbsaures Alkaloid mit wenig Glycerin, so löst sich das gerbsaure Alkaloid schnell und vollständig in der glycerinhaltigen Flüssigkeit auf. — Hat die weitere quantitativ verfolgte Untersuchung obiger Vorgänge auch noch nicht zu einem endgültigen Abschlusse über die Art dieser Verbindung von Gerbsäure mit Glycerin geführt, so berechtigen die angeführten Versuche immerhin zur vorläufigen Annahme, dass hier eine Addition von Gerbsäure zu Glycerin unter Austritt von Wasser, also ein chemischer Vorgang, stattgefunden hat und sich eine Verbindung mit Eigenschaften gebildet hat, die keinem ihrer Componenten allein zukommt. Ich möchte daher für diese Verbindung im Folgenden den Namen »Glycerinogerbsäure« gebrauchen. Die lösende Einwirkung

:ser Glycerinogerbsäure auf Alkaloide und glykosidartige Körper wurde folgenden Verbindungen näher constatirt:

Colchicin, Digitalin, Digitaleïn, Papaverin, Aconitin, Agaricin, ırcotin, Geissospermin, Delphinin, Brucin, Strychnin, Coniin, Nicotin, ropin, Codeïn, Emetin, Veratrin, Sparteïn, Morphin, Narceïn, Stroantin, Cocain, Gelseminin, Avenin, (Alkaloid und Legumin), Coffeïn, ıinin, Chinidin, Chinodin, Cinchonamin, Cinchonidin, Cinchonin, rdrastin, Hydrastinin und Theobromin.

Einzelne dieser Verbindungen von Alkaloid und Glykosid, beziehungsise narcot. Bitterstoff, mit Gerbsäure sind nun an und für sich schon sserlöslich, z. B. die von Morphin, Strophantin, andere sind in Säure ılich, wie z. B. Atropin, und eine dritte Classe von Verbindungen ist reinem Wasser zwar ziemlich reichlich löslich, in mit bestimmten engen Mineralsäure versetzten wässerigen Flüssigkeiten hingegen ganz ılöslich, wie z. B. Narcotin und Papaverin. Ich werde dieses ver:hiedenartige Verhalten der gerbsauren Verbindungen weiter unten bei er Trennung der Alkaloide verwerthen und dort auch näher beschreiben; n diesem Theile meiner Arbeit möchte ich nur noch der molekularen Verbindung der Gerbsäure mit Alkaloid näher treten.

Will man das quantitative Verhältniss, in welchem sich die Gerbsäure mit Alkaloid verbindet, näher studiren, so eignen sich hierzu die Analysen der getrockneten gerbsauren Verbindungen nicht, denn es ist unmöglich, diselben in reinem Zustande zu erhalten, da sich das gerbsaure Alkaloid in der wässerigen Suspension theilweise zu gallussaurem Alkaloid umsetzt und auch eine weitere Zersetzung der gerbsauren Alkaloidverbindung beim Trocknen derselben eintritt. Es erschien mir daher richtiger, die Menge der zur unlöslichen gerbsauren Verbindung verbrauchten Gerbsäure in der Weise zu erfahren, dass wässerige Lösungen, welche jeweilig bestimmte Mengen Alkaloide enthielten, unter verschiedenen Verhältnissen mit einer frisch bereiteten, reinen, möglichst gallussäurefreien Gerbsäurelösung von bestimmtem Gehalte solange versetzt wurden, bis im Filtrate kein Niederschlag mehr entstand. Bei einzelnen Versuchen wurde sodann ausserdem zur Controle das gerbsaure Alkaloid auf dem Filter gesammelt, mit säurehaltigem Wasser ausgewaschen, sodann in Glycerin zu glycerinogerbsaurem Alkaloid gelöst, das Alkaloid mit Chloroform ausgeschüttelt und als solches nach Abdestilliren des Chloroforms gezogen. Man wird mir nun entgegenhalten, dass hierbei dadurch Fehler ntstehen können, dass einzelne gerbsaure Alkaloide in Wasser in nicht

unwesentlicher Menge löslich sind, und ich möchte deshalb gleich an dieser Stelle hervorheben, dass bei sämmtlichen Alkaloiden, welche in Säure nicht sofort löslich sind (z. B. Atropintannat), die Löslichkeit in Wasser durch entsprechend reichlichen Zusatz von Mineralsäure, am besten Salzsäure, oder auch durch genügenden Zusatz von gelöstem Kochsalz sozusagen ganz aufgehoben werden kann. Nun gibt ja allerdings auch Gerbsäure allein schon mit viel Mineralsäure oder mit Kochsalz versetzt eine Ausscheidung, indem dabei Gerbsäure unlöslich wird; ein Fehler nach dieser Richtung hin konnte aber dadurch vermieden werden, dass eine Gerbsäurelösung zur Titration verwendet wurde, die vorher mit Säure bis zur beginnenden Trübung und sodann wiederum mit wenig Wasser bis zum vollständigen Verschwinden dieser Trübung versetzt wurde. Damit waren aber auch alle Bedingungen zur vollständigen Ausfällung der gerbsauren Alkaloide bei der Titration gegeben. Mit Rücksicht darauf, dass eine solche mit Säure versetzte Gerbsäurelösung für manche Alkaloide ein ganz wesentlich schärferes Reagens bildet als die in der analytischen Chemie zu diesem Zwecke gebrauchte wässerige, meist mit wenig Alkohol versetzte Gerbsäurelösung, möchte ich den Vorschlag machen, eine solche mit Säure versetzte Gerbsäurelösung als allgemeines Reagens auf Alkaloide neben der wässerigen Lösung der Gerbsäure zu benutzen.

Mit salzsäurehaltiger Gerbsäurelösung entstehen Niederschläge bei: Delphinin, Papaverin, Narcotin, Colchicin, Aconitin, Brucin, Emetin, Veratrin, Narceïn, Codeïn, —

Dagegen keine Niederschläge bei: Pikrotoxin, Cantharidin, Atropin, Sparteïn, Nicotin, Morphin, während wässerige Gerbsäurelösung nur mit wenigen der Alkaloide in wässeriger Verdünnung unlösliche Verbindungen erzeugt.

Man kann den Säurezusatz auch durch Kochsalz ersetzen, indessen kann ich ein derartiges Reagens zu dem vorliegenden Zwecke weniger empfehlen, da bei der Anwendung einer solchen Lösung zwar in der Flüssigkeit keine Lösung von gerbsaurem Alkaloid stattfindet, es aber nicht ausgeschlossen ist, dass das Alkaloid als solches durch die Kochsalzlösung ausgeschieden wird.

Ich wende mich nun zu den oben angedeuteten Versuchen, welche über die Verbindungsverhältnisse von Gerbsäure und Alkaloid näheren Aufschluss geben sollen. Es wurden hierzu die Alkaloide: Veratrin, Narcotin, Brucin, Strychnin, Papaverin, Chinin und Cinchonin benutzt.

randt	Enthaltend g	Gerbsäurelösung 8 : 500 verbraucht je cc	Im Mittel wurde also Gerbsäure (Digallussäureanhydrid) gebunden g	Durch Lösen des Niederschlages in wenig Glycerin, Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Chloroform wurden gefunden Alkaloid g	sodass sich also für die gerbsaure Alkaloid-Verbindung berechnet
rcotin- lzlösg.	0,2 Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$	24,4 ; 23,8 24,2 ; 23,6	0,3872	—	1 Mol. Narcotin mit 2,5 Mol. Gerbsäure.
"	0,2 "	30,0 ; 30,0	Gerbsäure im Ueberschusse	0,1987; 0,2001	"
"	0,4 "	24,2 ; 24,2	Alkaloid im Ueberschusse	0,2002; 0,1998	"
ratrin- lzlösg.	0,2 Veratrin $C_{22}H_{42}NO_9$	20,8 ; 21,3 20,7 ; 21,4	0,3360	—	1 Mol. Veratrin mit 2,5 Mol. Gerbsäure.
"	"	12,0 ; 12,0	Alkaloid im Ueberschusse	0,1082; 0,1090	"
ychnin- zlösg.	0,12 Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$	16,8 ; 16,6 16,0	0,2640	—	1 Mol. Strychnin mit 2,5 Mol. Gerbsäure.
"	0,18 "	24,9 ; 24,8 24,5	0,3936	—	"
ucin- lzlösg.	0,15 Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$ $+ 4 H_2O$	19,6 19,2 20,1 (Die sich nähernden Resultate zusammengestellt)	0,3152	—	1 Mol. Brucin mit 3 Mol. Gerbsäure.
"	"	21,8 22,6 22,9	0,3616	—	1 Mol. Brucin mit 3,5 Mol. Gerbsäure.
cc erin- sung	0,1 Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$	14,9 14,2 14,1	0,2280	—	1 Mol. Papaverin mit 2,5 Mol. Gerbsäure.
cc in- sung	0,1 Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ $+ 3 H_2O$	23,0 23,6 24,1 25,6 26,1	0,3680 bis 0,4176	—	1 Mol. Chinin mit 4,4—4,8 Mol. Gerbsäure.
cc nin- sung	0,1 Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$	28,9 29,2 29,9 30,8 32,1 34,0	0,4624 bis 0,5440	—	1 Mol. Cinchonin mit 4,1—5,0 Mol. Gerbsäure.

unwesentlicher Menge löslich sind, und ich möchte deshalb gleich an dieser Stelle hervorheben, dass bei sämmtlichen Alkaloiden, welche in Säure nicht sofort löslich sind (z. B. Atropintannat), die Löslichkeit in Wasser durch entsprechend reichlichen Zusatz von Mineralsäure, am besten Salzsäure, oder auch durch genügenden Zusatz von gelöstem Kochsalz sozusagen ganz aufgehoben werden kann. Nun gibt ja allerdings auch Gerbsäure allein schon mit viel Mineralsäure oder mit Kochsalz versetzt eine Ausscheidung, indem dabei Gerbsäure unlöslich wird; ein Fehler nach dieser Richtung hin konnte aber dadurch vermieden werden, dass eine Gerbsäurelösung zur Titration verwendet wurde, die vorher mit Säure bis zur beginnenden Trübung und sodann wiederum mit wenig Wasser bis zum vollständigen Verschwinden dieser Trübung versetzt wurde. Damit waren aber auch alle Bedingungen zur vollständigen Ausfällung der gerbsauren Alkaloide bei der Titration gegeben. Mit Rücksicht darauf, dass eine solche mit Säure versetzte Gerbsäurelösung für manche Alkaloide ein ganz wesentlich schärferes Reagens bildet als die in der analytischen Chemie zu diesem Zwecke gebrauchte wässerige, meist mit wenig Alkohol versetzte Gerbsäurelösung, möchte ich den Vorschlag machen, eine solche mit Säure versetzte Gerbsäurelösung als allgemeines Reagens auf Alkaloide neben der wässerigen Lösung der Gerbsäure zu benutzen.

Mit salzsäurehaltiger Gerbsäurelösung entstehen Niederschläge bei: Delphinin, Papaverin, Narcotin, Colchicin, Aconitin, Brucin, Emetin, Veratrin, Narceïn, Codeïn, —

Dagegen keine Niederschläge bei: Pikrotoxin, Cantharidin, Atropin, Sparteïn, Nicotin, Morphin, während wässerige Gerbsäurelösung nur mit wenigen der Alkaloide in wässeriger Verdünnung unlösliche Verbindungen erzeugt.

Man kann den Säurezusatz auch durch Kochsalz ersetzen, indessen kann ich ein derartiges Reagens zu dem vorliegenden Zwecke weniger empfehlen, da bei der Anwendung einer solchen Lösung zwar in der Flüssigkeit keine Lösung von gerbsaurem Alkaloid stattfindet, es aber nicht ausgeschlossen ist, dass das Alkaloid als solches durch die Kochsalzlösung ausgeschieden wird.

Ich wende mich nun zu den oben angedeuteten Versuchen, welche über die Verbindungsverhältnisse von Gerbsäure und Alkaloid näheren Aufschluss geben sollen. Es wurden hierzu die Alkaloide: Veratrin, Narcotin, Brucin, Strychnin, Papaverin, Chinin und Cinchonin benutzt.

Angewandt	Enthaltend *g*	Gerbsäure-lösung 8 : 500 verbraucht je *cc*	Im Mittel wurde also Gerbsäure (Digallus-säure-anhydrid) gebunden *g*	Durch Lösen des Niederschlages in wenig Glycerin. Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Chloroform wurden gefunden Alkaloid *g*	sodass sich also für die gerbsaure Alkaloid-Verbindung berechnet
10 *cc* **Narcotin-** Salzlösg.	0,2 Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$	24,4 ; 23,8 24,2 ; 23,6	0,3872	—	1 Mol. Narcotin mit 2,5 Mol. Gerbsäure.
10 „ „	0,2 „	30,0 ; 30,0	Gerbsäure im Ueberschusse	0,1987; 0,2001	„
15 „ „	0,4 „	24,2 ; 24,2	Alkaloid im Ueberschusse	0,2002; 0,1998	„
10 *cc* **Veratrin-** Salzlösg.	0,2 Veratrin $C_{32}H_{49}NO_9$	20,8 ; 21,3 20,7 ; 21,4	0,3360	—	1 Mol. Veratrin mit 2,5 Mol. Gerbsäure.
10 „ „	„	12,0 ; 12,0	Alkaloid im Ueberschusse	0,1082; 0,1090	„
40 *cc* **Strychnin-** Salzlösg.	0,12 Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$	16,8 ; 16,6 16,0	0,2640	—	1 Mol. Strychnin mit 2,5 Mol. Gerbsäure.
60 „ „	0,18 „	24,9 ; 24,8 24,5	0,3936	—	„
30 *cc* **Brucin-** Salzlösg.	0,15 Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$ $+ 4 H_2O$	19,6 19,2 20,1 } Die sich nähernden Resultate zusammengestellt	0,3152	—	1 Mol. Brucin mit 3 Mol. Gerbsäure.
30 „ „	„	21,8 22,6 22,9 }	0,3616	—	1 Mol. Brucin mit 3,5 Mol. Gerbsäure.
20 *cc* **Papaverin-** Salzlösung	0,1 Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$	14,9 14,2 14,1	0,2280	—	1 Mol. Papaverin mit 2,5 Mol. Gerbsäure.
10 *cc* **Chinin-** Salzlösung	0,1 Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ $+ 3 H_2O$	23,0 23,6 24,1 25,6 26,1	0,3680 bis 0,4176	—	1 Mol. Chinin mit 4,4—4,8 Mol. Gerbsäure.
10 *cc* **Cinchonin-** Salzlösung	0,1 Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$	28,9 29,2 29,9 30,8 32,1 34,0	0,4624 bis 0,5440	—	1 Mol. Cinchonin mit 4,1—5,0 Mol. Gerbsäure.

Diese Resultate zeigen, dass die Verbindung von Alkaloid mit Gerbsäure im allgemeinen im Verhältnisse von 1 Molecül Alkaloid mit 2,5 Molecülen Gerbsäure stattfindet. Bei Brucin wurde beständig etwas mehr Gerbsäure verbraucht, als den allgemeinen Verbindungen entsprechen würde; es mag sein, dass hier in der That eine andere moleculare Verbindung vorliegt, wahrscheinlicher aber wird es sein, dass hier unconstante Verbindungsverhältnisse eintreten, so dass sich jedesmal ein Gemisch von in verschiedenartiger Menge zusammengesetzten gerbsauren Brucinverbindungen gebildet haben wird. Bei den Chinaalkaloiden Chinin und Cinchonin wäre auch eine solche Annahme denkbar; es erscheint mir aber richtiger, anzunehmen, dass sich eine Verbindung gebildet hat, die gerade die doppelte Menge Gerbsäure gebunden enthält als wie dem molecularen Verhältniss von 1 Alkaloid + 2,5 Gerbsäure entspricht; unter Zugrundlage dieser Anschauung wird man sie gegenüber den anderen unlöslichen Tannaten als unlösliche Bitannate bezeichnen können. [1])

Es stehen diese Resultate im directen Widerspruch zu den mir bekannten Litteraturangaben. Vornehmlich ist es eine Arbeit von O. Henry[2]): »Ueber die Einwirkung des Gerbstoffs auf die salzfähigen organischen Basen und deren praktische Anwendung«, welche den bisherigen Litteraturangaben zu Grunde gelegen hat. Nach Henry verbinden sich die von ihm zu diesem Zwecke benutzten Alkaloide sämmtlich im Verhältnisse von 1 Atom Alkaloid mit 2 Atomen Gerbsäure zu 1 Molecül der gerbsauren Verbindung. Henry untersuchte seine Verbindungen in der Weise, dass er das gerbsaure Alkaloid in feuchtem Zustande mit

---

[1]) Das Arzneibuch für das deutsche Reich fordert von dem Präparate Chin. tannicum einen Gehalt von 30—32 % Chinin. Berechnet man unter Zugrundlage obiger Versuche den Durchschnittsgehalt der gerbsauren Verbindung an Alkaloid, so ergibt sich, dass die Anforderung des deutschen Arzneibuches wohl etwas zu hoch gegriffen sein wird, sofern man ein Präparat verlangt, welches frei von ungebundener Alkaloidbase und vor allem frei von Chininverbindung mit anderen Säuren, zum Beispiel Chininsulfat oder Chininhydrochlorid, ist. Dass die im Handel befindlichen Sorten Chin. tannic. der Anforderung des deutschen Arzneibuches in Bezug auf Chiningehalt nicht entsprechen, hat bereits Kinzel hervorgehoben (Ber. d. pharm. Gesellsch. 1893. S. 33) und Holfert erwähnt dabei (l. c.), dass nach der Vorschrift von de Vriy ein Chinintannat gleichmässiger Zusammensetzung mit 20 % Alkaloidgehalt erhalten werde. Letzterer Procentgehalt an Alkaloid kommt dem Zahlenverhältniss gleich, welches sich bei meinen obigen Versuchen mit Chinin ergab.

[2]) Journ. de Pharm. 1835, S. 213; durch Chem. Centralblatt 6, S. 447.

Baryt oder Kalk mischte, die dadurch verdickte und rothbraun gewordene Masse bei 100° trocknete und sodann mit siedendem Alkohol auszog, letzteren nach der Filtration verdunstete und den Rückstand als reines Alkaloid wog. Bei der Analyse einzelner Verbindungen wurde auch die Elementaranalyse in Anwendung gezogen.

Bei der Einwirkung von Baryum- oder Calciumhydroxyd auf Alkaloide entstehen aber schon bei gewöhnlicher Temperatur derartige Zersetzungen, dass eine Bestimmung der Alkaloide auf obige, von Henry benutzte Weise vollständig unrichtige Zahlen ergeben muss. Henry empfiehlt sein Verfahren unter anderem auch zum Nachweise sehr kleiner(!) Alkaloidmengen bei chemisch-gerichtlichen Untersuchungen und erwähnt unter anderen auch specieller Versuche mit Morphin. Es würde wohl überflüssig sein an dieser Stelle vor der Anwendung des Verfahrens bei Morphin zu warnen, denn die späteren Litteraturangaben stimmen schon im grossen und ganzen darin überein, dass Morphin mit Gerbsäure eine wasserlösliche Verbindung ergibt und nur in ganz concentrirten Morphinlösungen ein Niederschlag von gerbsaurem Alkaloid entsteht. Ich habe bei meinen Versuchen nie unlösliches gerbsaures Morphin erhalten können, auch dann nicht, wenn ich ganz concentrirte Lösungen von Morphinsalz anwandte, und ich vermuthe, dass jener von Henry erwähnte gerbsaure Morphinniederschlag nichts anderes als ein Niederschlag von anderen Opiumalkaloiden war, womit das benutzte Morphinsalz verunreinigt war. Dass aber das Verfahren in der Weise wie es Henry empfiehlt, auch zum Nachweise anderer Alkaloide in forensen Fällen unmöglich zur Anwendung gebracht werden darf, ergibt sich durch die schon oben erwähnte Thatsache, dass die gerbsauren Verbindungen einzelner Alkaloide in reinem Wasser in geringer Menge als solche und auch in Folge Bildung gallussaurer Verbindung löslich sind, dass aber bei einzelnen anderen Alkaloiden die Empfindlichkeit der Gerbsäure gegenüber Alkaloid so schwach ist, dass nur in concentrirter Lösung ein Niederschlag entsteht, und man also bei diesen den weitaus grössten Theil, eventuell sogar die Gesammtmenge Alkaloid, in Lösung behält und diese dadurch der Analyse entgehen. Macht man hingegen nach meinem Vorschlage die Extraction mit gerbsäurehaltigem Glycerin, so gehen sämmtliche Alkaloide in Lösung. Die Ausschüttelung ergibt reine Alkaloide, welche dann, wie oben angegeben, mit Mineralsäure versetzter Gerbsäurelösung Niederschläge geben, die das Alkaloid entweder vollständig in der vorhanden gewesenen Menge enthalten, oder überhaupt

keine Abscheidung geben, also in Mineralsäure lösliche gerbsaure Alkaloidverbindungen bilden.

Es liegt nun der Gedanke nahe, eine directe Titration mit Gerbsäure zur titrimetrischen Bestimmung von Alkaloiden einerseits, und eine Alkaloidlösung bestimmter Concentration zur titrimetrischen Bestimmung der Gerbsäure andererseits in der Praxis zu verwenden. Dem gegenüber möchte ich auf Grund zahlreicher, nach dieser Richtung hin angestellter Versuche nicht unterlassen zu betonen, dass auch unter dem Einflusse der die gerbsaure Verbindung unlöslich machenden Mineralsäure und in noch etwas weitgehenderem Sinne unter dem des eventuell zugesetzten Kochsalzes Spuren von Alkaloid und Gerbsäure in Lösung gehen, indem die Oberflächenspannung der Jonen eine lockere ist. Aus diesem Grunde ergibt sich eine kleine Ungenauigkeit der Gerbsäurebestimmung, während sich zur Bestimmung der Alkaloide unter Zugrundlage der Unlöslichkeit des gerbsauren Alkaloids wohl Methoden aufstellen lassen, wenn man von einer directen Titration absieht und die mit Gerbsäure versetzte Alkaloidlösung, in der sich also eventuell auch gallussaures Alkaloid gebildet haben mag, mit Kochsalz sättigt, das dadurch abgeschiedene gerbsaure Alkaloid + Alkaloidbase in etwas gerbsäurehaltiger Glycerinflüssigkeit löst, das Alkaloid mit Chloroform ausschüttelt und im Verdunstungsrückstande der Chloroformlösung das Alkaloid entweder durch Wägung oder auf die eine oder die andere Art bestimmt. Zwar gibt auch die Bestimmung der Gerbsäure Zahlen, die denen der theoretisch berechneten Menge Gerbsäure fast gleich sind, indessen wird man solange als die Theorie die Unmöglichkeit der absoluten Genauigkeit einer Methode ergibt, derjenigen Methode den Vorzug geben müssen, welche bei exacter Durchführung der analytischen Arbeit ganz gleichmässige Zahlenresultate verspricht. [1])

Einzelbestimmung, Trennung und chemische Charakteristik von Alkaloiden und glykosidartigen Körpern.

a) Methoden der Einzelbestimmung von Alkaloiden.

Indem einzelne bei der Ausarbeitung der Methoden der Einzelbestimmung der Alkaloide gemachte Beobachtungen bei der Trennung

[1]) Weitere Arbeiten, die Methode zur Bestimmung von Gerbsäure, und namentlich gleichzeitig zur quantitativen Trennung von Gallussäure und Gerbsäure, brauchbar zu gestalten, sind vom Verfasser im Gange. Desgleichen sind Versuche in Angriff genommen, analoge Methoden zur Werthbestimmung officinelle Alkaloide enthaltender Präparate zu benutzen.

der Alkaloide verwerthet werden konnten, möchte ich die Beschreibung der Versuchsreihe nach dieser Richtung hin derjenigen der Alkaloidtrennung vorausschicken.

Liegt ein Alkaloid in reiner Form zur quantitativen Bestimmung vor, so wird sich die Analyse mit Leichtigkeit dadurch ausführen lassen, dass die Wägung des Alkaloids durch eine titrimetrische Bestimmung mit Säure, am besten unter Anwendung von Haematoxylin, bei wenigen Alkaloidbasen auch unter der von Phenolphtaleïn, als Indicator controlirt wird. Dieses letztere Verfahren, so gute Resultate es auch gibt, wenn das Alkaloid in reiner Form vorliegt, kann in forensen Fällen aus dem Grunde nicht immer zur Anwendung gelangen, weil die Vorsicht mit der der Gerichtschemiker arbeiten soll, die Gegenwart von Alkaloidsalz oder die von Alkali in Folge des Ausschüttelungsverfahrens von vorn herein nicht als ausgeschlossen betrachten soll, auch dann nicht, wenn im allgemeinen eine Beimengung von Säure oder Alkali unwahrscheinlich erscheint, wie dies z. B. bei Anwendung von Chloroform der Fall ist. Man muss vielmehr bestrebt sein Methoden in Anwendung zu ziehen, welche es gestatten, die Wägung des isolirten Alkaloids durch eine titrimetrische Bestimmung in saurer, eventuell auch neutralisirter Lösung des Alkaloides zu controliren, beziehungsweise zu ersetzen. Hierzu eignen sich Lösungen von Jod oder solche von Quecksilberjodid in Jodkalium, und in einzelnen Fällen Quecksilberchloridlösung. Die

Anwendung von Jodlösung

auf Grund der Unlöslickeit der Superjodidverbindung der Alkaloide hat bereits R. Wagner[1]) durch Versetzen der Alkaloidlösung mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung im Ueberschusse und Zurückmessen des überschüssigen Jods durch $^1/_{10}$Normal-Natriumthiosulfatlösung empfohlen. Mohr warnt in seinem Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode 5. Auflage, S. 317, vor der Anwendung dieses Verfahrens, solange der Einfluss der Gegenwart von Säuren, wie auch die Genauigkeit der Methode nicht näher untersucht und mit Zahlenbelegen ergänzt sei. Schweissinger hat dann diese jodometrische Methode näher geprüft[2]) und kommt im allgemeinen zu dem Schlusse, dass die Gegenwart von Mineralsäure und die von Alkohol die Resultate der Titration nicht beeinflusse, doch sei

---

1) Journ. 1861, S. 867. Arch. d. Pharm. 1885, S. 615.

2) Arch. d. Pharm. 1885, S. 615.

in dem Umstande, dass sich der Alkaloidsuperjodidniederschlag in Berührung mit Wasser allmählich zersetze, die Ursache zu suchen, welche die Methode in der Hand eines ungewandten Analytikers unbrauchbar mache. Schweissinger empfiehlt daher die mit Jodlösung im geringen Ueberschusse versetzte Alkaloidlösung schnell und unter Druck zu filtriren.

Ich prüfte die Brauchbarkeit der Anwendung von Jodlösung bei folgenden Alkaloiden: Veratrin, Narcotin, Atropin, Codeïn, Papaverin, Thebain, Strychnin, Brucin, Morphin und Narceïn und kam zu dem Resultate, dass die Methode der Abscheidung der Alkaloide als Superjodide nicht allein leicht ausführbar, sondern auch im Stande ist, vollständig gleichmässige, der Theorie entsprechende, genaue Zahlenresultate zu geben, wenn die Operation unter gewissen Cautelen ausgeführt wird. Ich verfahre wie folgt:

Ein abgemessenes Volumen der Alkaloidlösung wird in ein trockenes, mit Kautschukstopfen oder Glasstöpsel verschliessbares Kölbchen gegeben, die Lösung je nach Concentration mit einem abgemessenen Volumen Wasser verdünnt, nunmehr Jodlösung von $^1/_{20}$ Normalstärke zugegeben bis kein Niederschlag mehr entsteht und die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt ist, mehrmals gut gemischt und die Flüssigkeit, wohl verschlossen, 5—10—15 Minuten — je nach Art der Alkaloide (siehe weiter unten) — bei Seite gestellt, jedenfalls so lange, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeitsschicht beginnt sich zu klären. Alsdann wird die Flüssigkeit durch einen kleinen, mit Glaswolle und Asbestfäden versehenen Trichter in eine trockene, reine Glashahnbürette filtrirt, wobei man den Trichter während des Filtrirens durch ein Uhrglas bedeckt. Zweckmässiger Weise wird man die ersten Tropfen des Filtrates in ein Reagensrohr laufen lassen, um sich zu überzeugen, dass die Flüssigkeit klar filtrirt; sollte das Filtrat trübe erscheinen, so ist die Asbestfüllung des Trichters nicht fest genug gelegt, oder aber es hat sich noch nicht alles Alkaloid als Superjodid abgeschieden, so dass die Flüssigkeit noch einige Zeit sich selbst überlassen werden muss. Vom Filtrate lässt man nun einen aliquoten Theil — praktischer Weise jedesmal die Hälfte des Gesammtvolumens der Mischung — aus der Bürette in ein Fläschchen abfliessen, titrirt den Ueberschuss von Jod mit $^1/_{20}$ Normal-Thiosulfatlösung unter Benutzung von Stärke als Indicator zurück und berechnet sodann auf die angewandte Menge Alkaloid.

Die in dieser Art durchgeführten Versuche ergaben folgende analytische Zahlen:

Angewandt in salzsäurehaltiger Lösung	Enthaltend *g*	Versetzt mit $^1/_{20}$ Norm.-Jodlös. *cc*	und sich selbst überlassen Minuten	Vom Filtrat entsprachen $^1/_{20}$ Normal-Thiosulfatlösung *cc*	Es waren also verbraucht $^1/_{20}$ Norm.-Jodlös. *cc*	Unter Annahme der Bildung von Alkalisuperjodid = Alk. HJ . J_2 berechnen sich theor. $^1/_{20}$ N.-Jodl. verbr. *cc*
15 *cc* **Veratrin**-Lösung	0,1 Veratrin $C_{32}H_{49}NO_9$	18 20	10 10	16,5 = 2,6 17,5 = 3,7	12,8 12,6	12,9
15 *cc* **Narcotin**-Lösung	0,1 Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$	22,9 22,9	15—20 15—20	18,95 = 4,1 18,95 = 4,15	14,7 14,6	14,5
15 *cc* **Atropin**-Lösung	0,15 Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$	36,3	7	25,65 = 2,6	31,1	31,1
20 „ „	0,2 desgl.	54,8	7	37,4 = 6,8	41,2	41,5
20 *cc* **Codeïn**-Lösung	0,2 Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3$ $+ H_2O$	52,2	10	36,1 = 7,4	37,4	37,9
10 „ „	0,1 desgl.	23,0	10	16,5 = 2,0	19,0	18,9
20 *cc* **Papaverin**-Lösung	0,1 Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$	21,7 26,1	25 25	20,85 = 1,8 23,05 = 1,9	18,1 17,9	17,7*
20 *cc* **Thebaïn**-Lösung	0,2 Thebain $C_{19}H_{21}NO_3$	45,0 45,0	7 10	32,5 = 3,3 32,5 = 3,3	38,4 38,4	38,6
20 *cc* **Strychnin**-Lösung	0.06 Strychn. $C_{21}H_{22}N_2O_2$	12,4	10	16,2 = 0,9	10,6	10,8
40 „ „	0,12 desgl.	26,0	10	33,0 = 2,1	21,8	21,6
30 *cc* **Brucin**-Lösung	0,15 Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$ $+ 4 H_2O$	22,05	15	26,0 = 1,75	18,55	19,5
30 „ „	desgl.	21,8	15	25,9 = 2,4	17,0	
30 *cc* **Morphin** in neutraler Lösung	0,1155 Morph. $C_{17}H_{19}NO_3$ $+ H_2O$	25,7	7	27,85 = 1,3	23,0	22,8
„	desgl.	26,0	7	28,0 = 1.5	23,0	
20 *cc* **Narceïn**-Lösung	0,1 Narceïn $C_{23}H_{29}NO_9$ $+ 2 H_2O$	18,0 16,2	10 10	19,0 = 3,0 18,1 = 2,05	12,0 12,1	12,0

Diese Resultate lassen die Brauchbarkeit der Methode bei allen benutzten Alkaloiden, mit Ausnahme von Brucin, erkennen. Der Theorie nach entsteht die unlösliche Superjodidverbindung

$$\text{Alk} . \text{HJ} . \text{J}_2.$$

Nun habe ich fernerhin durch Versuche constatiren können, dass sich die unlösliche jodwasserstoffsaure Verbindung:

$$\text{Alk} . \text{HJ}$$

bei einzelnen Alkaloiden schon beim Vermischen concentrirter wässeriger Lösung des Jodkaliums mit der Alkaloidsalzlösung bildet. Diese Verbindung scheidet sich bei Atropin weder beim Vermischen mit verdünnter, noch beim Versetzen mit concentrirter Jodkaliumlösung ab; beim Zumischen von concentrirter Jodkaliumlösung entsteht in den Lösungen der

Papaverin-, Thebain-, Morphin-, Narceïn- und Strychninsalze sofort oder nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag von jodwasserstoffsaurem Alkaloid und lässt man die mit concentrirter Jodkaliumlösung vermischte Flüssigkeit 24 Stunden lang stehen, so hat sich in den Flüssigkeiten die Abscheidung dieser Alkaloide quantitativ vollzogen. In Alkaloidsalzlösungen von

Brucin, Codeïn, Veratrin und Narcotin entstehen bei Zusatz von concentrirter Jodkaliumlösung, und namentlich nach einigem kräftigen Umschütteln der Flüssigkeit, ebenfalls Niederschläge der jodwasserstoffsauren Verbindung der Alkaloide; hier vollzieht sich aber die Abscheidung der Alkaloide weder sofort, noch nach stunden- und tagelangem Stehenlassen quantitativ. Diese Eigenschaft der Alkaloide ist bei der Titration mit Jodlösung wohl zu beachten und sie erfordert daher zur Erhaltung gleichmässiger und genauer Zahlen, dass die zu diesen Titrationszwecken benutzte Jodlösung unter Anwendung möglichst geringer Mengen Jodkalium hergestellt ist, woraus sich von selbst weiter ergibt, dass die Titration nur mit möglichst verdünnter Jodlösung unter Anwendung von nicht allzugrosser Mengen Alkaloid vollzogen werden kann. Wendet man derartig verdünnte Jodkaliumlösung, wie eine solche zur Herstellung von $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung in Anwendung gelangt, an, so tritt in keiner der Alkaloidsalzlösungen auch nur eine Trübung ein, selbst dann nicht, wenn man die mit der Jodkaliumlösung vermischte Alkaloidlösung tagelang stehen lässt. In diesen tritt, wie die quantitativen Versuche ergeben haben, nach Zusatz freies Jod enthaltender Lösung nur das freie Jod der mit wenig Jodkalium hergestellten Jodlösung in Wirkung. Indem ich aber, wie schon oben angegeben, bei dieser Art der Ein-

wirkung von Jod auf Alkaloid, die Entstehung der Verbindung Alk. HJ. J_2 annehme[1]), ist die Frage berechtigt, wie sich diese aus der Alkaloidsalzlösung bilden kann, ohne dass zunächst die jodwasserstoffsaure Verbindung durch Umsetzung entstehe. Ich gebe die Erklärung wie folgt:

Nachdem die Versuche gezeigt haben, dass eine verdünnte Kaliumjodidlösung, wie sie hier bei der $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung vorliegt, auf die Alkaloidsalzlösung nicht einwirkt — übrigens wirkt auch eine dreimal so viel Jodkalium enthaltende Lösung noch nicht ein — und eine einfache Addition von 3 J ohne weiteres theoretisch nicht gut denkbar ist, wird sich die Bildung der Verbindung unter Zersetzung von Wasser vollzogen haben, in der Weise, dass sich allmählich 2 J mit 2 H_2O unter Bildung von 2 HJ + H_2O_2 umsetzen. Der Vorgang ist durch die Massenwirkung des Jods und dem überaus grossen Bestreben des Alkaloides eine mit Jod unlösliche Verbindung zu bilden, erklärlich. Die Gegenwart der geringen Menge Wasserstoffsuperoxyds übt dann auf den weiteren Verlauf der Operation natürlich keinen Einfluss aus. Die Richtigkeit dieser Theorie ergibt sich indirect aus den oben angeführten Resultaten.

Angenommen es habe sich zunächst eine Umsetzung zwischen dem Jodkalium der Jodlösung mit dem Alkaloidsalz zu jodwasserstoffsaurem Alkaloid vollzogen, so wären beispielsweise in den obigen Versuchen bei 0,2 *g* Atropin nicht 41,5, sondern 27,7 *cc* $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung verbraucht worden, ein Zahlenunterschied also, der sich doch höchst deutlich auch dann ergeben würde, wenn etwa ungleichmässige Verbindungen entstehen würden. Nun könnte noch theoretisch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sein, dass das freie Jod der $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung sich mit der mit dem Alkaloid zu Alkaloidsalz verbundenen Säure in Folge grösserer Verwandtschaft zum Alkaloid dissociire, beispielsweise Alk. HCl sich mit J zu Alk. HJ und freies Cl umsetze. Auch dies kann nicht sein, denn das freiwerdende Chlor würde aus dem Jodkalium der Jodlösung, zumal bei der Gegenwart viel überschüssiger Säure,

---

[1]) Wie die Versuche von Hilger (Ueber die Verbindungen des Jods mit den Pflanzenalkaloiden. Würzburg 1869) und die von Bauer (Archiv. d. Pharmacie **205**, 289), namentlich aber die eingehenden Arbeiten von Jörgensen (Journ. f. prakt. Chem. [2] **2**, 433; **3**, 156, 328; **15**, 79 u. f.) zeigen, können unter gewissen Verhältnissen der Einwirkung von Jod auf Alkaloid verschiedenartige Verbindungen entstehen, welche indessen hier aus dem Grunde nicht in Betracht zu ziehen sind, als bei der Einwirkung obiger Jodlösung auf gelöstes Alkaloidsalz beständig gleichmässige, im Verlaufe dieser Arbeit angegebene Verhältnisse eintreten.

eine äquivalente Menge Jod frei machen, worauf dann wiederum genau die Zahlenunterschiede, wie oben angegeben, resultiren müssten. Die Richtigkeit meiner Annahme ergibt sich aber auch experimentell dadurch, dass Alkaloidsalzlösungen, mit frisch bereiteter Jodwasserstoffsäure versetzt, beständig weniger Jodlösung zur Bildung der unlöslichen Superjodidverbindung verbrauchten als ohne diesen Zusatz, und dass fernerhin beim Vermischen von Alkaloidsalzlösung mit Jodlösung, sodann erfolgtem Alkalischmachen der Flüssigkeit mittelst Natriumhydroxyds und nunmehrigem Zusammenmischen mit Chlorkalklösung — unter Anwendung eines Kölbchens mit im Innern desselben befindlichen, dem Boden angeschmolzenen Bechergläschen — eine Sauerstoffentwicklung im Gasvolumeter beobachtet werden konnte.

Es wäre allerdings auch noch die theoretische Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, ob unter dem Einflusse der grossen Verwandtschaft von Jod zu Alkaloid eine Bildung von jodwasserstoffsaurem Alkaloid unter Zersetzung des Wassers nach der Gleichung: $2\,J + H_2O = 2\,HJ + O$ stattfinde. Bei Versuchen, in denen ich Jodlösung mit angesäuerter Alkaloidsalzlösung unter Anwendung des oben beschriebenen Entwicklungsfläschchens zusammenmischte, zeigte sich im Gasvolumeter keine Veränderung, so dass ein derartig verlaufender Process, wenigstens als solcher allein — Sauerstoff wird ja von wässeriger Flüssigkeit in geringer Menge absorbirt — nicht anzunehmen sein wird.

In diesem Sinne betrachtet, stimme ich der Ansicht von Schweissinger[1]), dass eine Berührung mit Wasser einen Einfluss auf die Zersetzung der Verbindung ausübe, bei, nicht aber kann ich der Ansicht beistimmen, dass dieser Einfluss Fehler erzeuge; ich muss vielmehr im Gegentheil behaupten, dass diese Zersetzung von Wasser nothwendig ist um genaue Resultate zu erhalten — mit anderen Worten: dass nicht eine Zersetzung der Superjodidverbindung durch Wasser stattfindet, wie dies Schweissinger annimmt, sondern dass sich eine solche von Wasser durch Jod unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Alkaloid, beziehungsweise Superjodid bildet — und dass sich diese Zersetzung mit Wasser beständig in genau gleichen Zahlenverhältnissen derart vollzieht, dass sich jodwassertoffsaures Alkaloid bilden kann. Hierdurch erklärt es sich auch, warum man die Mischung zunächst kurze Zeit stehen lassen muss, ehe man die Filtration vornimmt. Die vollständige Bildung

[1]) l. c.

der Superjodidverbindung ist hauptsächlich bei Papaverin, Brucin und Narcotin eine langsame; sie vollzieht sich, wenn die Alkaloide in Mengenverhältnissen wie oben angewandt werden, erst nach circa 20 Minuten quantitativ; bei den Alkaloiden Morphin, Strychnin und Veratrin vollzieht sich die Reaction etwas schneller und bei der Bestimmung von Atropin, Codeïn, Thebain und Narceïn ist sie fast augenblicklich eingetreten. In allen Fällen gibt das Filtrat Aufschluss, ob die Abscheidung der Superjodidverbindung vollendet ist. Gibt die Flüssigkeit kein klares Filtrat — eine regelrechte Füllung des Trichters mit Glaswolle und Asbest wird vorausgesetzt — so hat sich auch noch nicht das gesammte Alkaloid als Superjodid abgeschieden; fliesst die Flüssigkeit aber ganz klar ab, und dies ist nach entsprechend langem Stehenlassen der Mischung immer der Fall, so erhält man mit dieser Titrationsmethode auch beständig gleichmässige und brauchbare Zahlenresultate.

Damit treten aber auch die bisherigen Litteraturangaben über Brauchbarkeit dieser Methode ganz und gar in den Hintergrund, denn diese lassen bei der Bildung der Superjodide auf ein Molecül Alkaloid stets 2 J berechnen[1]), während in der Wirklichkeit ein Verbrauch von 3 J stattfindet.

Die Anwendung der Methode schliesst aber, und auch hierin stimme ich mit den Angaben Schweissingers nicht überein[2]), die Gegenwart von Alkohol in der Flüssigkeit aus, denn der grösste Theil der Superjodide ist, wie der Versuch leicht zeigt, in Alkohol ziemlich reichlich löslich.

Was nun die ungenauen Resultate bei Titrationsversuchen von Brucinlösungen anbetrifft, so decken sich diese mit der Beobachtung Schweissingers[2]); ich kann jedoch, wie oben schon erörtert, nicht der Ansicht beipflichten, dass hier eine Zersetzung von Brucinsuperjodid mit Wasser, derart wie dies Schweissinger annimmt, stattgefunden hat, sondern nehme vielmehr an, dass sich die existirende und bekannte Verbindung

$$Brn\,HJ.J$$

theilweise neben $Brn\,HJ.J_2$, gebildet haben wird. Berechnet man bei den oben angeführten Versuchen auf die angewandte Menge Brucin: 0,15 Brn die Verbindung $Brn\,HJ.J_2$, so wären zur Bildung dieser: 19,5 *cc* $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung nöthig gewesen. Angenommen aber, es hätte sich

1) vergl. auch Schweissinger, l. c., S. 616.

2) l. c.

lediglich Brn HJ.J gebildet, so wären hierbei 12,9 *cc* $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung in Wirkung getreten; es wurden aber 18,55 bezüglich 17,0 *cc*, zwei bei der allgemeinen Genauigkeit der Methode sehr differirende Mengen, verbraucht, also jedesmal weniger als der Verbindung Brn HJ.J_2 entspricht. Weitere quantitative Versuche mit Brucinsalzlösungen verschiedener Concentration ergaben ebenfalls beständig ungleichmässige und niederere Zahlen, als sich auf die allgemeine Superjodidverbindung berechnen, so dass meine Ansicht, dass sich hier ein Gemenge von Brn HJ.J und Brn HJ.J_2 gebildet haben wird, durch die analytischen Zahlen unterstützt wird.

Bei den Titrationen von Morphinsalzlösungen machte ich die Beobachtung, dass hier sowohl die Gegenwart von Säure (HCl), als auch die von Ammoniumchlorid lösend wirkt, eine Thatsache auf die ich am Schlusse meiner Arbeit noch näher eingehen werde. Bei allen anderen Alkaloiden war die Anwendung freier Säure nicht störend; ihre Gegenwart schien sogar die Abscheidung der Superjodidverbindung zu begünstigen.

Im Allgemeinen ist also die Anwendung der Titration mit Jodlösung von entsprechender Verdünnung bei allen angegebenen Alkaloiden, mit Ausnahme des Brucins, zu empfehlen, wenn man die Cautelen beobachtet, über die im Obigen nähere Angaben gemacht worden sind.

Es entspricht dann 1 *cc* $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung:

0,007749 *g* Veratrin $C_{22}H_{42}NO_9$
0,006832 « Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$
0,004816 « Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$
0,005283 « Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$
0,005650 « Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$
0,005183 « Thebain $C_{19}H_{21}NO_3$
0,005566 « Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$
0,005050 « Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$
0,008317 « Narceïn $C_{23}H_{29}NO_9 + 2H_2O$

Anwendung von Quecksilberjodidjodkaliumlösung.
(Mayer's Reagens.)

Quecksilberjodidjodkalium gibt mit den meisten Alkaloidlösungen einen in Wasser unlöslichen Niederschlag, bestehend aus der Quecksilberjodiddoppelsalzverbindung. Diese Thatsache wurde zuerst von **Mayer**[1])

---

[1]) Journ. 1863, S. 703; diese Zeitschrift **2**, 225.

zur Aufstellung einer Titrationsmethode benutzt und als Titerflüssigkeit eine Lösung von 13,546 *g* $HgCl_2$ und 49,8 *g* KJ zu einem Liter Wasser empfohlen. Die 13,546 $HgCl_2$ entsprechen 12,69 J, woraus sich die Berechnung der Alkaloidmenge leicht ergibt.

Die Anwendung dieser Methode ist eine häufige und sie gibt auch, wie vergleichende Versuche zeigen, ganz brauchbare Resultate. Ich habe mich hierbei mit Vortheil einer kleinen Modification bedient, indem ich den Endpunkt der Reaction durch Tüpfelmethode unter Benutzung von Schwefelammonium in der Weise beobachtete, dass ich 1—3 Tropfen der mit Quecksilberjodidlösung versetzten und eventuell einige Augenblicke bei Seite gestellten Flüssigkeit auf das eine von zwei über einander gelegten Filtrirpapierstreifen brachte und sodann das auf dem unteren Streifen erhaltene Filtrat dieser Probe vom Rande aus mit Schwefelammonium betupfte. Eine derartige Bestimmung ist bequemer auszuführen, als wenn man beständig Filtrate der mit dem Reagens versetzten Flüssigkeit durch Zusatz neuer Mengen Quecksilberjodidjodkaliumlösung prüfen muss, ob noch gelöstes Alkaloid vorhanden ist; sie erfordert aber, dass man ausserdem ein der Untersuchungsflüssigkeit + angewandten Menge Quecksilberjodidjodkaliumlösung gleiches Volumen Wasser so lange mit dem Reagens versetzt, bis auch dieses unter gleichen Verhältnissen die Reaction mit Schwefelammonium auf dem Papierstreifen ergibt, und die hierzu verbrauchten Cubikcentimeter Reagens bei der Bestimmung der Alkaloide in Abzug bringt, da Schwefelammonium auf die Quecksilberverbindung leider nicht so empfindlich ist, dass die Ausführung ohne diese Controle fehlerfrei sei.

Die bei der Analyse gefundenen Werthe stimmen mit den theoretisch berechneten Zahlen ziemlich gut überein. Ich möchte indessen darauf aufmerksam machen, dass 1 *cc* der obigen Lösung nicht 0,0213 *g* Narcotin entspricht, wie dies in den Lehrbüchern angegeben ist, sondern dass der Theorie nach 1 *cc* der Lösung 0,02065 *g* Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, anzeigt. Die erstere Zahl wird wohl auf einem Druckfehler in älteren Arbeiten beruhen und als solcher späterhin immer wieder in die Lehrbücher übergegangen sein. Zu erwähnen wäre auch noch, dass auch hier aus denselben Gründen, wie unter Anwendung der Jodlösung angegeben, ein zu grosser Ueberschuss von Jodkalium zur Lösung des Quecksilberjodids zu vermeiden ist.

Einestheils in der Absicht einen Jodkaliumzusatz überhaupt zu vermeiden und andererseits von der Beobachtung ausgehend, dass gelöstes

Quecksilberchlorid mit vielen Alkaloiden unlösliche Doppelverbindungen von der Zusammensetzung:

$$Alk . HCl . HgCl_2$$

ergibt, versuchte ich die

Anwendung von Quecksilberchloridlösung

zu Alkaloidtitrationsarbeiten zu benutzen.

Es zeigte sich, dass die Doppelverbindungen der Alkaloide oder Alkaloidsalze mit Quecksilberchlorid bei Veratrin, Narcotin, Atropin und Narceïn in Wasser ziemlich reichlich löslich sind, eine Titration mit Quecksilberchlorid bei diesen also unmöglich sein wird, dass aber Brucin, Strychnin, Codeïn und Thebaïn schnell und leicht Verbindungen geben, welche in Wasser unlöslich sind.

Bei der Ausführung der Methode verfahre ich ganz wie bei der Titration mit Quecksilberjodidlösung (Mayer's Reagens). Bei einzelnen Alkaloiden begünstigt Reiben mit einem Glasstab die Abscheidung sehr; es ist dies besonders bei Strychnin der Fall. Bei Titrationen der Alkaloide ist es zur Erhaltung gleichmässiger und genauer Resultate sodann zweckmässig, die Mischung 10 Minuten bei Seite zu stellen, ehe man die Tüpfelprobe mit der Flüssigkeit vornimmt. Bei Morphin- und Morphinsalzlösungen lässt sich die Titration mit Quecksilberchlorid nur einigermaassen genau ausführen. Der Niederschlag bildet sich hier nicht sofort quantitativ und es ist daher nöthig, die mit genügender Quecksilberchloridlösung versetzte morphinhaltige Flüssigkeit 24 Stunden lang der Ruhe zu überlassen. Während dieser Zeit scheidet sich Morphin in Form der Doppelverbindung von der Zusammensetzung $Mph HCl . 2 HgCl_2$ in schönen weissen Büscheln aus. Diese Doppelverbindung ist jedoch in Wasser, und besonders in angesäuertem Wasser, erheblich löslich, so dass eine quantitative Bestimmung des Morphins in dieser Form besser überhaupt nicht geschieht. Will man die Abscheidung aber trotzdem mit Hülfe der Quecksilberchloriddoppelverbindung bewirken, so bestimmt man in einem aliquoten Theile des Filtrates den Ueberschuss des angewandten Quecksilberchlorids — man benutzt zur Fällung eine Quecksilberchloridlösung genau bekannter Zusammensetzung —, und erfährt dann durch Berechnung den anfänglichen Morphingehalt der untersuchten Lösung. Man kann sich von der vollständigen Abscheidung des Morphins leicht dadurch überzeugen, dass man einen anderen Theil des Filtrates mit Jodkaliumlösung im Ueberschusse versetzt, es entsteht Quecksilberjodid-

jodkalium, welches mit eventuell noch vorhandenem Alkaloid sofort eine Trübung, beziehungsweise einen Niederschlag ergeben würde.

Die Bestimmung des Quecksilberchlorids wird sich durch gewichtsanalytische Bestimmung als Sulfid — unter zweckmässigem Zusatz von Cyankalium vor Einleiten des Schwefelwasserstoffes, wodurch ein Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff natürlich nicht umgangen wird —, wie auch durch titrimetrische Bestimmung ausführen lassen. Beim letzteren Verfahren wird zunächst krystallisirtes Ferrosulfat in genügender Menge zugefügt, bis zum Lösen des letzteren langsam umgeschwenkt und dann durch Zusatz von Natronlauge in geringem Ueberschusse zersetzt, kräftig umgeschüttelt, hierauf mit Salzsäure gelöst, in einem aliquoten Theile des Filtrates das gebildete Eisenoxydsalz mit Jodkalium umgesetzt und das in Freiheit gesetzte Jod mittelst Thiosulfats bestimmt. Diese Vorgänge verlaufen nach den Gleichungen:

$2\,HgO + 2\,FeO = Hg_2O + Fe_2O_3$ und

$2\,FeCl_3 + 2\,KJ = 2\,FeCl_2 + 2\,KCl + 2\,J$, so dass also

1 *cc* $^1/_{10}$Normal-$Na_2S_2O_3$ 0,027 *g* $HgCl_2$ entspricht.

Bei meinen Versuchen gelangte eine Quecksilberchloridlösung zur Anwendung, welche pro 1000 *cc* 13,55 *g* $HgCl_2$ gelöst enthielt. Ich erhielt folgende Resultate:

Angewandt in salzsäurehaltiger wässeriger Lösung *g*	Verbraucht Quecksilberchloridlösung, nach Abzug der durch die Verdünnung erfolgten Fehlerquelle (s. oben)	Der Theorie nach berechnen sich Quecksilberchloridlösung	Es entspricht also 1 *cc* der $HgCl_2$-Lösung (13,55 : 1000) *g*
0,1 Brucin	je: 4,4 *cc* 4,5 „ 4,4 „	4,3 *cc*	0,02330 Brucin (Zusammensetzung wie oben)
0,1 Strychnin	je: 6,1 *cc* 6,0 „ 6,3 „	6,0 *cc*	0,01669 Strychnin (Zusammensetzung wie oben)
0,2 Codeïn	je: 12,0 *cc* 12,4 „ 12,2 „	12,6 *cc*	0,01585 Codeïn (Zusammensetzung wie oben)
0,15 Thebain	je: 9,8 *cc* 9,6 „ 9,4 „	9,7 *cc*	0,01555 Thebain (Zusammensetzung wie oben)

Gegenwart von Mineralsäure hindert bei der Ausführung der Titration nicht, hingegen ist die Anwesenheit von Essigsäure und die von Alkohol zu vermeiden, da sich einzelne der Alkaloiddoppelverbindungen mit Essigsäure zersetzen und andere in Alkohol reichlich löslich sind.

Auch in einem grossen Ueberschusse von Queeksilberchlorid sind viele der Verbindungen löslich; ein solcher wird aber bei der Anwendung der Tüpfelmethode nie vorhanden sein.

Gibt auch die Methode, wie die obigen Zahlen beweisen, recht brauchbare Resultate, so kann ich sie der Anwendung des Titrationsverfahrens mit Jod doch nicht vorziehen, da sie dieser gegenüber keinen Vortheil, sondern dadurch nur Nachtheil bietet, dass sie sich nur bei einer beschränkten Anzahl der gebräuchlicheren Alkaloide anwenden lässt. Die Methode dürfte daher nur theoretisches Interesse beanspruchen.

b) Trennung von Alkaloidgemengen und chemische Charakteristik einzelner Alkaloide und glykosidartiger Stoffe.

Durch die schon erwähnte Beobachtung, dass einzelne gerbsaure Alkaloide in salzsäurehaltiger Flüssigkeit unlöslich, einzelne andere aber in mit Säure versetzter Flüssigkeit löslich sind, lassen sich verschiedene Gruppentrennungen bewirken. Unter der Bezeichnung »mit Säure versetzte Gerbsäurelösung« verstehe ich im weiteren Verlaufe dieser Arbeit daher die im ersten Capitel erwähnte und zur Abscheidung einer bestimmten Classe von Alkaloiden empfohlene Gerbsäurelösung, welche zunächst mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur Trübung versetzt und sodann durch Beimischen von wenig Wasser wieder vollständig geklärt wurde.

1) Alkaloide und Glykoside, welche aus saurer Lösung durch Chloroform ausgeschüttelt werden.

(S. oben unter „Isolirung der Alkaloide und glykosidartiger Körper".)

Mit Säure versetzte Gerbsäurelösung scheidet die gerbsauren Verbindungen aus in Lösungen von

Colchicin, Digitalin, Papaverin, Narcotin, Delphinin, Aconitin, Agaricin,

während in Flüssigkeiten, welche

Pikrotoxin oder Cantharidin

enthalten, kein Niederschlag entsteht.

In mit Alkalihydroxyd versetztem Wasser sind löslich: Cantharidin und Pikrotoxin, Agaricin, Colchicin und Digitalin; unlöslich sind hier: Delphinin, Aconitin, Narcotin und Papaverin.

Trennung von Aconitin, Narcotin und Papaverin.

Man stellt die unlöslichen Pikrate dieser Alkaloide durch Versetzen ihrer Salzlösung mit wässeriger Pikrinsäurelösung her und übergiesst sie noch feucht mit Ammoniakflüssigkeit. Es gehen dabei in Lösung, Narcotin und Papaverin, während Aconitin im Rückstande bleibt. Die Methode erfordert, dass nicht zu verdünnte Lösung angewandt wird, da Aconitinpikrat in Wasser ein wenig löslich ist. Sollte etwas Aconitin mit in Lösung gegangen sein, so muss die Flüssigkeit im Wasserbade wieder eingedampft werden, worauf die dabei resultirenden Pikrate abermals mit Ammoniakflüssigkeit behandelt werden. Die Ausführung beansprucht ausserdem keine Verzögerung in der Filtration, da sich in der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit die Narcotin- und Papaverinpikrate ganz allmählich zu pikrinsaurem Ammon und freier Alkaloidbase umsetzen. Bei schneller Arbeit liefert die Methode genaue Resultate.

Die Trennung von Narcotin und Papaverin wird am besten mit Oxalsäure vollzogen, indem, wie bekannt, das Dioxalat des Papaverins in kaltem Alkohol fast unlöslich, in Wasser nur im Verhältnisse 1 : 400 löslich ist, die analoge Verbindung des Narcotins aber sehr leicht löslich ist.

Ferridcyankalium scheidet in Papaverin-Lösungen ferridcyanwasserstoffsaures Papaverin als unlösliche Verbindung aus. Die Abscheidung des Alkaloids ist nach 24stündigem Stehen quantitativ. Da die Verbindung in Salzsäure leicht löslich ist, verlangt die Methode die Anwendung möglichst neutraler Alkaloidlösung, gestattet dann aber auch eine Ausschüttelung der reinen Base durch Chloroform in der mit Salzsäure bewirkten wässerigen Lösung des ferridcyanwasserstoffsauren Papaverins. Auch Gerbsäure scheidet das Alkaloid aus dieser Lösung als gerbsaure Verbindung aus, wobei die Gegenwart von Ferridcyankalium auf Gerbsäure keinen Einfluss ausübt.

Bei analoger Behandlung von Narcotin entsteht in Wasser schwer lösliches ferridcyanwasserstoffsaures Narcotin, doch erfolgt die Abscheidung der Verbindung nicht quantitativ.

Auf Delphinin- und auf Aconitin-Lösungen wirkt Ferridcyankalium in der Kälte nicht ein, in der Wärme entsteht in ersterer eine dunklere Färbung der Mischung, aber keine Fällung.

Ferrocyankalium ruft in Papaverin-Lösungen sofort einen hellgefärbten Niederschlag von ferrocyanwasserstoffsaurem Papaverin hervor; Reiben mit einem Glasstab an der Wandung des Gefässes befördert die Abscheidung wesentlich, doch erfolgt sie nicht quantitativ, auch wenn die Mischung längere Zeit sich selbst überlassen bleibt.

Narcotin verhält sich analog und in

Delphinin-Lösungen entsteht ein blauer Niederschlag. Die Reaction, welche sehr scharf ist, vollzieht sich schon in der Kälte, wird aber durch Erwärmen beschleunigt.

Nitroprussidnatrium. Die nitroprussidwasserstoffsaure Verbindung des Papaverins ist in reinem Wasser etwas und in salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich, die des

Narcotins in Wasser sozusagen unlöslich, in salz- und essigsäurehaltigem Wasser ziemlich leicht und in Alkohol und Aceton leicht löslich.

In Delphinin-Lösungen erzeugt Nitroprussidnatrium einen weissen Niederschlag, welcher, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, roth wird und sich in überschüssiger Salpetersäure mit gelber Farbe löst; diese Lösung bleibt auch beim Erhitzen klar.

Die einfach chromsauren und doppelt chromsauren Verbindungen des Papaverins und des Narcotins sind in reinem Wasser ziemlich reichlich, in säurehaltigem Wasser leicht löslich.

Rhodankalium. Die Rhodanwasserstoffverbindung des Papaverins ist in Wasser etwas, diejenige des Narcotins nach 24stündigem Stehenlassen der Mischung in reinem Wasser nur in minimalen Spuren, in angesäuertem Wasser hingegen leicht löslich.

In Delphinin-Lösungen entsteht auf Zusatz von Rhodankalium ein schmutzig-weisser Niederschlag von sulfocyansaurem Alkaloid. In Wasser, namentlich angesäuertem, ist die Verbindung in geringer Menge löslich. Wenn man das sulfocyansaure Delphinin in wässeriger Suspension erhitzt, so schmilzt der unlöslich gebliebene Theil zu harzartigen, schmutziggelb gefärbten Massen zusammen und man glaubt, es sei eine Zersetzung der Verbindung eingetreten. Dies ist aber nicht der Fall. Der Niederschlag hat nur eine andere Modification angenommen. Uebergiesst man ihn in diesem Zustande mit Ammoniak, so tritt zunächst keine sichtbare Veränderung ein, erst allmählich, nach etwa $^1/_2$ Minute, und schneller beim schwachen Erwärmen entsteht eine himbeerroth gefärbte Lösung. Hat sich während des Erwärmens alles Ammoniak verflüchtigt, so hinter-

bleibt eine gelb gefärbte Flüssigkeit, welche sich auf erneuten Zusatz von Ammoniak wieder mit aller Schärfe himbeerroth färbt. Noch charakteristischer ist das Verhalten der Verbindung gegenüber Schwefelsäure. Uebergiesst man sie mit wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so entsteht eine lila Farbe, welche beim Erhitzen bestehen bleibt, beim Verdünnen mit Wasser je nach dem Grade der Verdünnung zunächst bläulich-violett, sodann farblos wird, worauf eine weisse Ausscheidung erfolgt.

Aether, Essigäther, Benzol und Chloroform lösen das sulfocyansaure Delphinin sowohl in der Kälte, wie in der Wärme in nur ganz geringer, Alkohol in etwas erheblicherer Menge auf; aus den Verdunstungsrückständen konnten mit Hülfe des Mikroskopes, namentlich unter Anwendung des Polarisators, vereinzelt schön krystallinische Structuren — vornehmlich im Verdunstungsrückstande der Chloroformlösung — wahrgenommen werden, welche mit Ammoniak und mit concentrirter Schwefelsäure dieselben Reactionserscheinungen ergaben, wie sie oben beschrieben wurden. Nur Aceton vermag die Verbindung leicht und vollständig zu lösen; der Verdunstungsrückstand der Lösung unter dem Mikroskope mit Hülfe des Polarisators betrachtet, erscheint vollkommen amorph.

Colchicin. Gibt man der Lösung von wenig Colchicin etwas salzsaures Hydroxylamin und sodann Natronlauge im schwachen Ueberschusse zu, so erscheint die schwach alkalische Lösung orange gefärbt. Die Farbenerscheinung tritt erst nach Verlauf einiger Minuten ein; sie wird beschleunigt durch schwaches Erwärmen. Natronlauge allein, also ohne vorherigen Hydroxylaminzusatz, ruft in der Colchicinlösung nur eine grünlich-gelbe Färbung hervor, welche weder in der Kälte noch in der Wärme auch nur einen Stich nach der orangerothen Färbung hin zeigt. Es ist diese Reactionserscheinung mit Hydroxylamin von grossem Interesse. Bekanntermaassen gibt starke Salpetersäure mit Colchicin, besonders beim Erwärmen, eine bräunliche Färbung, welche nach dem Verdünnen mit Wasser und darauf erfolgtem Zusatze von Natronlauge orangeroth wird.

Obgleich nun diese Farbenerscheinung von der durch Hydroxylamin hervorgerufenen verschieden ist, so erinnert sie doch an diese und lässt sich mit ihr vergleichen. Die Einwirkung der Salpetersäure ist naturgemäss eine oxydirende, während Hydroxylamin reducirende Veränderung hervorruft.

Delphinin. Die Litteraturangaben über Eigenschaften des Delphinins sind spärliche. Das als »purissimum« bezeichnete Präparat stellte eine schwach gelblich bis weiss erscheinende amorphe Substanz dar, welche in kaltem Wasser sozusagen unlöslich, in heissem Wasser nur sehr wenig löslich war. In angesäuertem Wasser vollzieht sich die Lösung in der Wärme allmählich. Wässerige Gerbsäurelösung ruft selbst in sehr verdünnten Lösungen des Delphinins einen Niederschlag hervor, der weder in überschüssiger Gerbsäure, noch in Salzsäure oder Schwefelsäure löslich ist, sich aber in Glycerin sehr leicht löst. Mittelst Alkalis ist das Delphinin aus allen seinen Lösungen, so auch aus seiner Lösung in Glycerinogerbsäure fällbar. Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform lösen Delphinin in reichlicher Menge; Chloroform entzieht der sauren Lösung das Delphinin in einer Menge, welche beim analytischen Gange der Untersuchung auf giftige Alkaloide wohl zu berücksichtigen ist, der Hauptheil des gelösten Delphinins geht aber erst, nachdem die Flüssigkeit alkalisch gemacht ist, in das Chloroform über. Aether und auch Benzol entziehen der sauren Delphininlösung kein Alkaloid, was zur Trennung des Delphinins von einer Anzahl anderer Alkaloide benutzt werden kann. Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Quecksilberjodidjodkalium, Quecksilberchlorid und Wismuthjodidjodkalium sind gegenüber Delphinin sehr empfindlich. Sie rufen auch in stark verdünnter Lösung des Delphinins Niederschläge hervor, die sämmtlich durch mineralsäurehaltiges Wasser nicht gelöst werden.

In diesem Verhalten zu den allgemeinen Alkaloidreagentien hat das Delphinin mit Digitalin nur die Reactionserscheinung mit Gerbsäure gemein, während es sich von Pikrotoxin in seinem ganzen Verhalten unterscheidet und sich durch sein Verhalten gegen Alkalihydroxyd von diesem leicht trennen lässt, indem Pikrotoxin in alkalihydroxydhaltiger Flüssigkeit sehr leicht löslich ist.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, gibt Delphinin eine je nach Menge des angewandten Delphinins braune bis himbeerroth gefärbte Lösung, welche an die ähnliche Reactionserscheinung von Schwefelsäure mit Digitalin erinnert. Die Färbung der Lösung des Delphinins in Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Bromwasser, welche Otto mit »violette, allmählich kirsch- und blutroth werdende Färbung« bezeichnet [1]) und sie mit der mit Digitalin unter denselben Verhältnissen hervor-

[1]) Otto, Ausmittelung der Gifte, 6. Aufl., S. 75.

gerufenen Färbung vergleicht, scheint mir nicht von Brom herzurühren, sondern lediglich durch die Schwefelsäure bewirkt zu sein, da Menge und Zeitdauer der Einwirkung der Schwefelsäure der Delphininlösung braune bis hellrothe Nüancen verleihen. Auch darin unterscheidet es sich vom Digitalin, dass die mit Wasser verdünnte Lösung des ersteren in Schwefelsäure mit oder ohne Bromzusatz farblos ist, während Digitalin unter gleichen Bedingungen eine grüne Färbung ergibt. Scharf zu unterscheiden ist das Delphinin aber sowohl von Digitalin und Pikrotoxin, wie auch von Colchicin, welches letztere ja auch durch Ausschüttelung mit Chloroform aus saurer Lösung erhalten wird, durch sein Verhalten gegenüber Ferrocyankalium, das oben schon angegeben worden ist.

Cantharidin ist, wie bekannt, kein Alkaloid, sondern besitzt den Charakter eines Säureanhydrids. Es wird von Chloroform weit besser gelöst und geht in dieses durch Schütteln der angesäuerten Flüssigkeit weitaus schneller quantitativ über als bei Anwendung von Aether oder Benzol. Neue Reactionen zum chemischen Nachweise konnten nicht aufgefunden werden.

Papaverin. Ich möchte auf das Verhalten der chromsauren Verbindungen gegenüber concentrirter Schwefelsäure aufmerksam machen. Fügt man zu dem auf einem weissen Tellerchen befindlichen und von der Flüssigkeit möglichst befreiten Chromatniederschlage concentrirte Schwefelsäure, so entsteht eine Lösung, in der man beim Schwenken einzelne schwach violett gefärbte Streifen beobachten kann. Diese erscheinen aber nur zu Anfang und verschwinden sehr schnell, da sich die ganze Flüssigkeit allmählich graubraun färbt. Mit Wasser verdünnt, ist die Flüssigkeit gelblich gefärbt und nimmt auf Zusatz überschüssiger Alkalihydroxydlösung eine bräunlich-rothe Färbung an. Die erwähnte violette Färbung der Streifen ist von so kurzer Zeitdauer, dass dieselbe durchaus keine Verwechselung mit der bekannten durch Bichromat und Schwefelsäure hervorgerufenen Reaction des Strychnins veranlassen kann. Schärfer noch tritt dieser Unterschied von Strychnin beim Verhalten des Alkaloids gegenüber Bichromat hervor.

Kaliumbichromat gibt in Papaverinlösungen einen roth-gelben Niederschlag. Derselbe ist in Aceton sehr leicht löslich, löst sich ziemlich reichlich in Alkohol, Aether und in Chloroform, etwas schwerer in Petroläther und sehr schwer in Benzol. Auf einem weissen Tellerchen ausgebreitet und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entsteht zu-

nächst eine grüne Lösung, welche sich allmählich bräunt und sowohl in solch' concentrirter Lösung als auch nach Verdünnen mit Wasser mit überschüssiger Alkalihydroxydlösung versetzt, dieselbe Reactionserscheinung wie der mit Kaliummonochromat erzeugte Niederschlag ergibt.

Aconitin (aus Aconitum Napellus). Ferrocyankalium, Rhodankalium, Mono- und Bichromatsalze, Kupfersulfat, Fehling'sche Lösung und Bleiacetat rufen in der Lösung des Alkaloids keine Veränderung hervor. Durch Schütteln der sauren Alkaloidlösung mit Chloroform geht es quantitativ in letzteres über.

Agaricin. Gelbliches Pulver, unlöslich in Säuren, leicht löslich in Alkalihydroxyd, aus der Lösung in letzterem mit Säure ausfallend. Die gerbsaure Verbindung ist im Ueberschusse von Gerbsäure leicht löslich.

In Alkohol nur wenig löslich, etwas besser in Aether, sehr leicht in Chloroform und daher in dieses beim Schütteln mit der angesäuerten Lösung sofort quantitativ übergehend. Fehling'sche Lösung wird durch Agaricinlösung in geringer Menge reducirt; concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure, Rhodankalium und lösliche Mono- und Bichromatverbindungen zeigen gegenüber Agaricin kein besonderes Verhalten.

2) Alkaloide, welche aus mit überschüssigem Alkalihydroxyd versetzter Lösung durch Schütteln mit Chloroform in dieses übergehen.

Mit Säure versetzte Gerbsäurelösung scheidet die gerbsaure Verbindung aus in Lösungen von

Brucin, Strychnin, Emetin, Veratrin, Narcotin, Codeïn und Thebain,

während die gerbsauren Verbindungen von

Atropin, Sparteïn und Nicotin

in Säure löslich sind, also in Flüssigkeiten, welche diese Alkaloide gelöst enthalten, mit obiger Gerbsäurelösung kein Niederschlag entsteht.

Weitere Trennungen.

Eventuell vorhandenes Aconitin, Papaverin und Narcotin kann durch Lösen des Alkaloidgemenges in angesäuertem Wasser und darauf folgendes Ausschütteln mit Chloroform vollständig entfernt werden.

Die drei Alkaloide Nicotin, Coniin und Sparteïn sind flüssig, gehen mit Wasserdämpfen über und lassen sich also durch Destillation von

n anderen Alkaloiden — hier speciell Atropin in Frage tretend — ɜnnen.

Brucin und Strychnin.

Beides sind Strychnosalkaloide. Fabrikmässig ist eine absolut vollmmene Trennung beider Alkaloide nur unter grossem Kostenaufwande ɔglich, weshalb der Fall nicht selten ist, dass entweder Brucin mit rychnin oder umgekehrt Strychnin mit Brucin verunreinigt ist. Die ɜichzeitige Gegenwart beider Alkaloide ist daher auch dann leicht ɔglich, wenn keine absichtliche Mischung beider vorlag.

Eine Methode zur quantitativen Trennung der beiden Alkaloide ist n Dunstan und Short[1]) angegeben, welche sich darauf gründet, ss Ferrocyankalium in der salzsauren Lösung der Alkaloide unlösliches rocyanwasserstoffsaures Strychnin, $C_{21} H_{22} N_2 O_2 . H_4 Fe(CN)_6$ abscheidet, ihrend die analoge Brucinverbindung in Wasser löslich ist. Das ausschiedene Strychninferrocyanat wird mit Ammoniak zersetzt, die Base rch Chloroform ausgeschüttelt, bei 105° getrocknet und dann geɔgen. Schweissinger[2]) fand das auf diese Weise gewonnene Strychnin ɜts brucinhaltig, was Beckurts und Holst[3]) veranlasste, die Methode hin zu verbessern, dass sie das in salzsäurehaltigem Wasser gelöste kaloidgemenge mit einer volumetrischen Kaliumferrocyanatlösung solange rsetzen bis sämmtliches Strychnin gefällt ist, was durch Tüpfeln mit senchloridpapier erkannt werden soll. Schwarz[4]) modificirte unter ıgrundlage der Beobachtung, dass sich Brucin in einer Lösung, welche ɜniger als 0,5 % Brucin enthält, ferrocyanwasserstoffsaures Brucin erst ch mehrstündigem Stehen ausscheidet, die Methode dahin, dass er die verschiedenen Intervallen mit der Titerflüssigkeit versetzte salzsaure lkaloidlösung kurze Zeit stehen lässt und den Endpunkt der Reaction ırch Tüpfelmethode (Doppellage Filtrirpapierstreifen) mit wenig Eisenlorid oder Kupfersulfatlösung erkennen lässt.

Meine nach dieser Richtung hin angestellten Versuche ergaben ıhlenresultate, welche im Allgemeinen brauchbar zu nennen sind. Der

---

1) The Pharm. Journ. and Transact. 3, 694; diese Zeitschrift 29, 730; vergl. ch Archiv d. Pharmacie 1885, S. 609.

2) Archiv d. Pharmacie 1885, S. 609.

3) Pharm. Centralhalle 1887, S. 119; Archiv d. Pharmacie 1890, S. 342.

4) Studien über die Werthbestimmungsmethoden d narcot. Extracte etc. augural-Dissertation Erlangen, 1892.

Niederschlag entsteht zwar etwas langsam, doch lässt sich eine schnellere Abscheidung durch Reiben der Gefässwandung mittelst eines Glasstabes gut erzielen. Als Indicator bei der Tüpfelprobe (Doppellage Filtrirpapierstreifen) habe ich eine mit Natriumacetat versetzte Kupferacetatlösung für am geeignetsten befunden. Die in der Titrationsflüssigkeit im Ueberschusse vorhandene Salzsäure wird dadurch in freie Essigsäure und in Natriumchlorid umgesetzt, wodurch die Empfindlichkeit des Indicators, welcher unlösliches Ferrocyankupfer anzeigen soll, wesentlich erhöht wird. Angenehmer aber und mindestens ebenso genaue Resultate liefernd, ist die Ausführung der Methode in der Weise, dass man Kaliumferrocyanat in geringem Ueberschusse zugibt, was man ja durch Tüpfelung ersehen kann, sodann 15 Minuten stehen lässt, abfiltrirt, den Niederschlag möglichst schnell auswäscht und nun analog der Angabe von Dunstan und Short mit Ammoniak zersetzt, mit Chloroform ausschüttelt und dann aber im Verdunstungsrückstande das Alkaloid nicht erst durch Erhitzen auf 105 ^{0} trocknet, sondern besser die Menge des Alkaloids durch Titration mit $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung, wie oben angegeben, ermittelt.

Die Anwendung der Trennungsmethode von Gerock[1], auf dem Verhalten der Pikrinsäureverbindungen beider Alkaloide gegenüber Salpetersäure beruhend, lieferte brauchbare und gleichmässige Zahlen, wenn man die Vorsicht beachtete, dass das Flüssigkeitsvolumen bei der Erwärmung der Pikrate mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,056 markirt wurde, so dass das verdampfende Wasser direct wieder ersetzt werden konnte und die angewandte Salpetersäure keine Concentration erfuhr. Zu einem ähnlichen Resultate gelangte auch Schwarz[2]) bei seinen Versuchen. Bequemer ist aber die Ausführung der vorher beschriebenen Ferrocyanatmethode.

Folgende analytischen Resultate mögen die Angaben der Brauchbarkeit beider Methoden ergänzen.

Aus der Lösung von 0,06 *g* Strychnin in 20 *cc* säurehaltigem Wasser wurden nach der ersten Methode — Ferrocyanat — erhalten:

je 0,0598, 0,0595, 0,06101 *g* Strychnin,

nach der zweiten Methode — Pikrat —

je 0,0586, 0,0572, 0,0592 *g* Strychnin

---

1) Archiv d. Pharmacie 1889, S. 159; diese Zeitschrift **29**, 209.

2) l. c.

und aus der Lösung von 0,12 *g* Strychnin + 0,05 *g* Brucin in 40 *cc* säurehaltigem Wasser wurden nach der ersten Methode — Ferrocyanat —

je 0,1180, 0,1174, 0,1162 *g* Strychnin

und nach der zweiten Methode — Pikrat —

je 0,1102, 0,1099, 0,1106 *g* Strychnin und 0,0516, 0,0528, 0,0508 *g* Brucin erhalten.

Indem weder Atropin, noch auch Codeïn, Emetin, Veratrin, Narceïn und auch Sparteïn mit Ferrocyankalium zu unlöslicher Verbindung in Wirkung treten, kann bei eventuell gleichzeitiger Gegenwart dieser Alkaloide eine Trennung des Strychnins auch von diesen auf oben angegebene Weise erfolgen.

Trennung des Brucins von Veratrin, Codeïn und Emetin.

In Otto's Anleitung zur Ausmittelung der Gifte, 6. Aufl., Seite 67, und in Klein's Elemente der forensisch-chemischen Analyse, Seite 82, findet sich eine Trennungsmethode von Strychnin und Brucin angegeben, angeblich darauf beruhend, dass in hinreichend concentrirten schwach essigsauren Lösungen chromsaures Kalium alles Strychnin als Chromat ausfälle, während das Filtrat Brucin enthalte. In einer Fussnote bemerkt Otto, dass Brucin auch mit Chromsäure eine Verbindung eingehe, welche sich aus Brucinlösung auf Zusatz von Kaliumbichromat nach längerem Stehen in kleinen, gelbrothen Krystallen abscheide.

Ich habe nun die Beobachtung gemacht, dass chromsaures Kalium zu Brucinsalzlösung gefügt, zwar zunächst keinen Niederschlag erzeugt, zumal wenn die Alkaloidlösung in verdünntem Zustande angewandt wird, dass sich aber nach 24stündigem Stehen das vorhanden gewesene Brucin als chromsaure Brucinverbindung abgeschieden hat. Die abgeschiedene Chromverbindung entspricht der Analyse zufolge der Formel $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2 . H_2CrO_4$ und stellt ein hellgelbes krystallinisches Pulver dar; durch langsames Krystallisirenlassen der Verbindung aus mässig verdünnter Lösung kann man auch schöne Krystallnadeln erhalten. Bei der Fällung übt die Gegenwart einer ganz geringen Menge Essigsäure keinen Einfluss aus. Wendet man concentrirte Lösungen von Brucin an, so entsteht der Niederschlag sogar sofort. Diese Thatsache benutzend, versuchte ich eine Methode der Trennung des Brucins von Veratrin, Codeïn und Emetin zu bewirken, da diese letzteren Alkaloide, wie wiederholte Versuche zeigten, unter

den obwaltenden Verhältnissen keine Abscheidung unlöslicher chromsaurer Verbindungen geben. Die Chromatverbindung des Atropins ist ebenfalls in reinem und in angesäuertem Wasser löslich; hat daher durch mit Säure versetzte Gerbsäurelösung eine Trennung von diesem Alkaloid noch nicht stattgefunden, so kann eine solche ebenfalls mittelst Chromat erfolgen.

Ich verfahre wie folgt:

Die Alkaloide werden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Alkalihydroxydlösung neutralisirt, dann eventuell mit einem in Wasser vertheilten Tropfen Essigsäure ganz schwach sauer gemacht — um eine Abscheidung freier Alkaloid-Base zu verhindern — und hierauf ein genau abgemessenes Volumen der Lösung in einem trockenen Kölbchen mit einer bestimmten Menge Kaliumchromatlösung genau ermittelter Concentration — ich habe stets eine solche von 9,725 *g* K_2CrO_4 zu 1 *l* Wasser angewendet — vermischt und 24 bis 36 Stunden unter Verschluss des Kölbchens bei Seite gestellt; danach bestimmt man in einem aliquoten Theile des Filtrates das noch vorhandene Chromat derart, dass man Jodkalium und Salzsäure im Ueberschusse zugibt und nun möglichst schnell die im äquimolecularen Verhältnisse zum Chrom ausgeschiedene Jodmenge mittelst Thiosulfatlösung titrirt, ehe sich schwer lösliches Alkaloidsuperjodid durch eventuell vorhandenes Veratrin, Codeïn oder Emetin gebildet hat.

Man kann aber auch so verfahren, dass man das ausgeschiedene Brucinchromat auf dem Filter sammelt, mit Alkohol und dann mit Aether auswäscht, bis zum constanten Gewicht trocknet — am besten über Schwefelsäure, sofern man das Wasser durch Alkohol und diesen durch Aether vollständig verdrängt hat — und als chromsaure Verbindung wägt.

Endlich kann man auch in der Weise verfahren, dass man den Niederschlag von chromsaurem Brucin nach kurzem Auswaschen noch feucht mit alkalihydroxydhaltigem Wasser zersetzt, das Brucin mit Chloroform ausschüttelt, die Chloroformlösung destillirt und den Rückstand entweder nach dem Trocknen als Brucin wägt, oder besser noch feucht in säurehaltigem Wasser löst und hier nicht mit Jodlösung (siehe oben), sondern mittelst Quecksilberjodidjodkaliums oder durch Quecksilberchloridlösung bestimmt, der Art, wie dies oben näher angegeben wurde.

Die erstere Art der Ausführung der Methode wird als die bequemere und auch genauere Resultate versprechende Bestimmungsmethode vorzuziehen sein.

Unter Zugrundlage, dass das Atomgewicht des Chroms: 51,94 ist[1]), entspricht

1 Chrom = 17,9437 Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4 H_2O$

oder 1 Brucin = 0,0557 Chrom.

Ich habe nun noch zu bemerken, dass Brucinchromat in Wasser nicht vollständig unlöslich ist. Wie vergleichende Versuche ergaben, lösen 100 *cc* Wasser das Brucinchromat in einem Verhältnisse, welches

0,00522 Chrom, also
0,09366 Brucin

entspricht.

Dieser bei Anwendung entsprechend concentrirter Lösung geringfügige Fehler kann durch Correctur leicht umgangen werden. In Alkohol ist die chromsaure Verbindung nur in äusserst geringer Spur löslich und in Aether sozusagen unlöslich, woraus sich für die praktische Anwendung obiger Methode ergibt, dass man die chromsaure Verbindung, sofern man nicht das Titrationsverfahren zur Anwendung bringt, zunächst nur mit wenig Wasser und erst mit Alkohol und Aether vollständig auswaschen wird.

12 *cc* Brucinsalzlösung, enthaltend 0,2 *g* Brucin, mit 10 *cc* Kaliumchromatlösung (9,725 *g* zu 1000 *cc*) versetzt, 24 Stunden bei Seite gestellt, sodann in 11 *cc* des Filtrates nach Verdünnen desselben mit Wasser und Hinzufügen von Jodkalium und Salzsäure, die dem noch vorhandenen Chrom äquivalente Jodmenge mittelst Thiosulfates titrirt, ergaben einen Verbrauch von 8,65 *cc* $^1/_{20}$ Normal-$Na_2S_2O_3$, es waren also im Ganzen verbraucht: 4,3 *cc* K_2CrO_4-Lösung, was unter Correctur des Löslichkeitsverhältnisses des Brucinchromats 0,2021 *g* Brucin entspricht.

Unter gleichen Verhältnissen wurde in einer Lösung, welche 0,15 *g* Brucin enthielt, 0,1501 *g* Alkaloid und in einer Lösung von

0,2 *g* Brucin + 0,1 *g* Veratrin 0,2010 *g* Brucin, und endlich in einer solchen, welche

0,3 *g* Brucin + 0,1 *g* Veratrin + 0,1 *g* Codeïn gelöst enthielt, 0,2999 *g* Brucin nach obiger Methode wiedergefunden.

Kaliumbichromat gibt mit Brucinsalzlösungen einen dunkelgelben Niederschlag. Die Analyse desselben ergab die Zusammensetzung: $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2 . H_2Cr_2O_7$. Auch diese Verbindung ist in mit Essigsäure versetztem Wasser sozusagen unlöslich. Unter dem Einflusse der Licht-

---

[1]) **Meineke**, Liebig's Annalen (1891) **261**, 339; diese Zeitschrift **31**, 120; vergl. auch Chemiker-Zeitung 1895, S. 3.

strahlen zersetzt sie sich allmählich und nimmt dabei eine dunkelrothe Farbe an. Veratrin gibt in essigsaurer Lösung mit Bichromat nur in concentrirter Lösung eine Abscheidung, die sich aber allmählich in der im Ueberschusse zugesetzten Essigsäure wieder löst, sofern die Alkaloidflüssigkeit verdünnt genug ist. Codeïn, Emetin und auch Atropin hingegen geben mit Bichromat weder in neutraler, noch in saurer Lösung Abscheidungen, so dass sich auf Grund dieser Beobachtungen ebenfalls eine Trennungsmethode des Brucins von den genannten Alkaloiden ergibt, sofern man die Fällung mittelst Kaliumbichromats in Alkaloidlösungen vornimmt, welche ziemlich reichlich mit Essigsäure versetzt sind. Man lässt unter bisweiligem Umschütteln der Mischung 24 Stunden stehen, filtrirt ab und verfährt ganz wie oben angegeben.

Die Fällung mittelst Monochromats in neutraler Lösung des Alkaloids dürfte aber immerhin sicherere Resultate ergeben, jedenfalls wird man bei Anwendung der Bichromatmethode das ausgeschiedene Brucinbichromat der Vorsicht halber jedesmal auf etwa mit ausgefälltes Veratrin zu prüfen haben.

Eine Trennung von

Brucin und Thebain

kann durch Bichromat in stark salzsaurer Lösung annähernd genau bewirkt werden, indem Brucinbichromat in viel Salzsäure enthaltendem Wasser nur sehr wenig, die analoge Verbindung des Thebains hingegen in diesem sehr leicht löslich ist.

Brucin, Veratrin und Thebain

lassen sich auch dadurch trennen, dass man die in Alkohol gelösten Alkaloide mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung versetzt und 24—36 Stunden bei Seite stellt. Nach dieser Zeit hat sich Brucin als unlösliche Doppelverbindung ausgeschieden, während Veratrin und Thebain in Form in Alkohol löslicher Quecksilberchloriddoppelverbindungen in der Flüssigkeit bleiben.

Die analoge Strychnindoppelverbindung ist in Alkohol ziemlich reichlich löslich, jedoch nicht in einem Verhältnisse, dass sich diese Eigenschaft zur Trennung von Brucin benutzen lässt. —

Endlich gestattet das verschiedenartige Verhalten der **Pikrate** genannter Alkaloide gegenüber Ammoniakflüssigkeit eine Trennung des Brucins und einigermaassen genau auch die des Veratrins von Atropin Codeïn, Thebain und Strychnin, indem

Brucinpikrat in Ammoniakflüssigkeit unlöslich, Veratrinpikrat, in Folge der geringen Löslichkeit der freien Alkaloidbase in Ammoniak, in dieser etwas löslich ist, während

Strychninpikrat in Ammoniakflüssigkeit ziemlich leicht löslich,
Atropinpikrat « « leicht löslich,
Codeïnpikrat « « « « und
Thebainpikrat « « « « ist.

Dabei ist zu bemerken, dass sich beim Lösen des Strychninpikrats (stets frisch gefällt anzuwenden!) in Ammoniakflüssigkeit in Folge Umsetzung zu Ammonpikrat die freie Alkaloidbase bald auszuscheiden beginnt. Eine Trennung von Strychnin und Brucin nach dieser Methode ist der oben beschriebenen daher nicht vorzuziehen, da sie leicht Veranlassung geben kann, dass durch ungenügenden Zusatz von Ammoniakflüssigkeit keine vollständige Lösung des im Alkaloidgemenge vorhandenen Strychnins bewirkt wird. Zwar lässt sich unlöslich gebliebenes Strychnin im Pikratrückstande leicht nachweisen und sodann durch wiederholte Behandlung mit Ammoniakflüssigkeit entfernen, doch wird man einer Methode, welche eine Trennung von Anfang an glatt und vollständig bewirkt, in der Praxis stets den Vorzug zu geben haben.

Auch das Thebainpikrat zeigt ein der Strychninverbindung ähnliches Verhalten, hier vollzieht sich jedoch die Abscheidung der freien Base nicht ganz so rasch.

Mit Ausnahme des Thebainpikrats sind sämmtliche genannten Alkaloidpikrate in essigsäurehaltigem Wasser mehr oder weniger leicht löslich. Hierdurch ist eine Trennung des

Thebains von Codeïn und Strychnin

möglich, während sich diejenige von den anderen Alkaloiden bereits aus den oben angegebenen Methoden ergibt.

Ferro- und Ferridcyankalium rufen in Lösungen der Alkaloide Atropin, Brucin, Codeïn, Veratrin, Emetin und Sparteïn keine Abscheidung hervor; Thebain wird nur durch das Ferridcyankalium als ferridcyanwasserstoffsaure Verbindung gefällt, scheidet sich jedoch nicht quantitativ aus. In Salzsäure ist die Verbindung leicht löslich.

Nitroprussidnatrium gibt in Brucin und Strychninsalzlösungen zunächst keinen Niederchlag; allmählich jedoch scheidet sich

nitroprussidwasserstoffsaures Alkaloid aus, doch ist die Verbindung in reinem, namentlich aber in angesäuertem Wasser ziemlich reichlich löslich.

In Veratrinsalzlösungen entsteht sofort ein Niederschlag; aber auch hier ist die Ausfällung der Verbindung, selbst nach tagelangem Stehenlassen der Mischung, keine quantitative.

Rhodankalium bewirkt in Brucin-, Strychnin- und Veratrinsalzlösungen, namentlich nach längerer Einwirkung, die Abscheidung schöner krystallinischer Verbindungen, welche aber sämmtlich in ziemlich reichlichem Maasse wasserlöslich sind.

3) Alkaloide und Giftstoffe, welche weder aus saurer, noch aus Alkalihydroxyd enthaltender Flüssigkeit beim Schütteln mit Chloroform in dieses übergehen.

Bereits am Schlusse des ersten Kapitels wurde erwähnt, wie die nach obigem Gange in der wässerigen Flüssigkeit noch restirenden Alkaloide beziehungsweise Giftstoffe in der Weise getrennt werden können, dass Morphin + Narceïn mit alkoholhaltigem Chloroform und sodann Strophantin durch eine Mischung von Chloroform und Aether ausgeschüttelt werden.

Durch mit Säure versetzte Gerbsäurelösung werden Narceïn und Strophantin gefällt, während Morphin in Lösung bleibt.

Weitere Trennungsmethoden von

Morphin und Narceïn

ergeben sich zunächst durch das von mir beobachtete Verhalten einiger Morphinverbindungen gegenüber Ammoniumchlorid. Sowohl die pikrinsaure als auch die Superjodidverbindung des Morphins löst sich in ammoniumchloridhaltiger wässeriger Flüssigkeit ziemlich leicht auf, während die analogen Narceïnverbindungen in dieser nur in Spuren löslich sind.

0,1 *g* Narceïn + 0,04 *g* Morphin, in 35 *cc* Wasser gelöst, mit 30 *cc* einer 20procentigen Ammoniumchloridlösung versetzt, sodann mit 16 *cc* $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung vermischt und in 35,5 *cc* des Filtrates die ungebundene Jodmenge mit Thiosulfat, wie oben unter »Anwendung von Jodlösung« angegeben, titrirt, zeigten, dass 12,8 *cc* Normal-Jodlösung verbraucht waren. Der Theorie nach entsprachen der angewandten Narceïnmenge 12 *cc* $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung. Bei einem analogen Versuche wurden 12,6 *cc* $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung verbraucht.

In einem blinden Versuche wurden 5 *cc* einer 2 procentigen, salzsaures Morphin enthaltenden, Lösung mit 40 *cc* 20 procentiger Ammoniumchloridlösung unter Zufügen von etwas Salzsäure versetzt, sodann 8,8 *cc* $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung zugemischt, kurze Zeit stehen gelassen und in der klaren Flüssigkeit das Jod mit $^1/_{20}$ Normal-Thiosulfatlösung zurücktitrirt. Es wurden hierzu 8,8 *cc* $^1/_{20}$ Normal-$Na_2S_2O_3$ gebraucht.

Alle diese Resultate sind also geeignet, die Brauchbarkeit der Methode erkennen zu lassen. Zur Erzielung guter Resultate ist die Anwendung der Jodlösung in nur geringem Ueberschusse nöthig und andererseits die Gegenwart einer genügenden Menge Ammoniumchlorids behufs Lösung des Morphinsuperjodids eine natürliche Bedingung.

Der letztere Versuch zeigte aber auch, dass die Gegenwart von Ammoniumchlorid auf die Jodlösung allein keinen Einfluss auszuüben vermag. Eine eventuelle Dissociation des Ammoniumchlorids in dieser Concentration würde aber auch ganz ohne Einfluss sein, da mit angesäuerter Lösung der Alkaloide gearbeitet werden kann, ein Zusatz von Säure sogar sehr zu empfehlen ist, weil sich dadurch die Abscheidung des Narceïnsuperjodids schneller und besser vollzieht und die Gegenwart von Säure die Löslichkeit des Morphinsuperjodids begünstigt.

Die pikrinsaure Verbindung des Morphins und die des Narceïns ist in Salzsäure, Essigsäure und in Ammoniak leicht löslich; die des Morphins, wie erwähnt, ebenfalls in Ammoniumchloridlösung, während Narceïnpikrat in dieser unlöslich ist.

Die Wägung der beiden isolirten Alkaloide, ergänzt durch Titration mittelst Mayer's Reagens, eventuell auch mit Säure allein, ergibt die Gesammtmenge Morphin + Narceïn; stellt man die Pikrate durch Versetzen mit Pikrinsäurelösung genau ermittelter Concentration her, so kann man die Menge des in Lösung gewesenen Narceïns durch directe Wägung seines Pikrats erfahren, nachdem die vorherige Lösung des beigemengten Morphinpikrats mittelst Ammoniumchlorids bewirkt worden war. Diejenige des Morphins wird dann ermittelt entweder durch Differenzberechnung, oder durch Versetzen der Morphinpikratlösung mit Alkalibicarbonat, worauf sich Morphin ausscheidet, welches mit alkoholhaltigem Chloroform ausgeschüttelt und nach Abdestilliren des Lösungsmittels titrimetrisch bestimmt werden kann.

Man kann aber auch so verfahren, dass man beide Alkaloidbasen in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure titrirt, das Ganze sodann ein-

dampft, Morphinpikrat mit Ammoniumchloridflüssigkeit in Lösung bringt und aus dieser das Morphin wie oben ausschüttelt.

Bei Titrationen mit Pikrinsäure kann man sich der Indicatoren Methylorange, Hämatoxylin (dunkelgrün [Base] bis hellgrün [Säure]) und Uranin (schwarze Unterlage) mit bestem Erfolge bedienen, indem man den Endpunkt der Titration durch Versetzen mit Pikrinsäure in möglichst geringem Ueberschusse und Rücktitriren mit $^1/_{20}$ Normal-Alkalihydroxydlösung feststellt. 1 *l* $^1/_{20}$ Normal-Lösung = 11,4285 *g* Pikrinsäure.

Zur Lösung des Morphinpikrats sind für 0,1 *g* Morphin etwa 0,4 *g* Ammoniumchlorid zu rechnen. Versetzt man eine Morphinhydrochloridlösung mit Pikrinsäure, so erhält man durch Umsetzung unlösliches Morphinpikrat, während eine äquivalente Menge Salzsäure in Lösung bleibt. Fügt man jetzt Alkalihydroxydlösung hinzu, so tritt eine Dissociation zu Natriumpikrat und Morphinhydrochlorid ein und man erhält eine klare Lösung.[1])

Bei der Ausführung derartiger Bestimmungen ist ferner zu bemerken, dass sich Ammoniumchlorid mit Pikrinsäure in Lösungen, die mehr als 10 % Ammoniumchlorid enthalten, zu sich in Krystallblättchen ausscheidendem Ammoniumpikrat und in freie Salzsäure zu dissociiren vermag. Ist also einerseits die Menge des in Lösung befindlichen Ammoniumchlorids von Wichtigkeit, so ist andererseits nicht zu übersehen, dass die Beobachtung ergeben hat, dass auch die Menge der vorhandenen Pikrinsäure von Einfluss ist, allerdings in einem für die Anwendung dieser Art der Bestimmung günstigen Sinne. Gibt man nämlich zu einer 10procentigen Ammoniumchloridlösung 0,5 *cc* $^1/_{20}$ Normal-Pikrinsäurelösung, so tritt zunächst noch keine Veränderung ein, erst nach weiterem Zusatz von Pikrinsäurelösung bis zu 1 *cc* beginnt allmählich eine Umsetzung in oben angegebenem Sinne einzutreten, woraus sich für die praktischen Verhältnisse die Anwendung von Pikrinsäure in nur möglichst geringem Ueberschusse ergibt. —

Versetzt man eine neutrale Narceïn-Lösung mit Kaliummonochromat, so entsteht zunächst kein Niederschlag, nach 2—3 Stunden beginnt sich jedoch chromsaures Alkaloid auszuscheiden — öfteres Umschütteln der Flüssigkeit begünstigt die Bildung der unlöslichen Verbindung — und nach 24 bis 36 Stunden ist die Abscheidung des Narceïns eine quantitative.

---

[1]) Auch die Löslichkeit des Morphinpikrats in Ammonchloridflüssigkeit und diejenige derselben Verbindung und einzelner anderer Alkaloidpikrate in Ammoniak (s. oben) dürfte auf Dissociation zurückzuführen sein.

In Morphin-Salzlösungen entstehen unter gleichen Verhältnissen nur äusserst geringe Spuren von Abscheidung einer unlöslichen Verbindung.

Kaliumbichromat ruft in neutralen Narceïn-Lösungen zunächst ebenfalls keinen Niederschlag hervor; erst nach längerem Stehenlassen entstehen kleine, schön krystallinische, seidenartige Abscheidungen, jedoch verläuft die Reaction nicht quantitativ, so lange keine überschüssige Säure vorhanden ist. Der Ueberschuss der letzteren darf aber kein reichlicher sein, da die gebildete Narceïnchromverbindung in viel Säure wiederum löslich ist.

Morphin, analog behandelt, wirkt auf die Chromverbindung reducirend ein; bei Gegenwart von Säure entsteht daher keinerlei Abscheidung. Auch Narceïn vermag auf Chromate reducirend einzuwirken, jedoch nur dann, wenn man die wässerige Lösung, beziehungsweise Suspension, längere Zeit erwärmt.

Strophantin verhält sich gegenüber Mono- und Bichromat sowohl, als auch gegenüber Quecksilberchlorid, Ferro- und Ferridcyankalium, Nitroprussidnatrium, Rhodankalium, Quecksilberjodidjodkalium, Jodjodkalium und Phosphormolybdänsäure völlig indifferent. Die Trennung dieses Giftstoffes von den Alkaloiden erledigt sich dadurch mit der grössten Leichtigkeit.

Die jeweilig bei Angabe der Trennungsmethoden gegebenen Beleganalysen haben die Brauchbarkeit dieser Alkaloidbestimmungsverfahren bereits dargethan; in Ergänzung dieser und um dem Vorwurfe zu entgehen, dass ich nur mit reinen Alkaloidlösungen gearbeitet habe, stellte ich noch einige Versuche in der Weise an, dass ich menschliche Leichentheile — Leber, Herz, Niere, Mageninhalt, Blut — mit abgewogenen Mengen Alkaloid vermischte, dann einige Zeit der Verwesung überliess und hierauf die Alkaloide quantitativ zu isoliren versuchte. Auf diese Weise ergänzte ich einige der in dieser Arbeit angegebenen Trennungsmethoden durch Untersuchungen, welche den in der Praxis vorkommenden Fällen analog sein dürften.

Versuch I.

Eine Mischung von Leichentheilen mit

0,1 *g* Narcotin und 0,1 *g* Codeïn

mit gerbsäurehaltigem Glycerin 8 Tage lang unter Abschluss der Luft sich selbst überlassen und sodann unter Anwendung des zu Anfang dieser Arbeit näher angegebenen Verfahrens behufs Isolirung der Alkaloide

weiter behandelt, ergab nach Ausschüttelung mit Chloroform aus saurer Flüssigkeit durch Titration mit $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung:

0,0988 *g* Narcotin

und nach Behandlung der alkalisch gemachten Flüssigkeit

0,0982 *g* Codeïn,

ebenfalls durch Titration mit $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung bestimmt.

Versuch II.

0,1 *g* Strychnin und 0,15 *g* Veratrin mit Leichentheilen vermischt und 6 Wochen lang der Verwesung überlassen, sodann mittelst sauren Alkohols extrahirt, den Verdunstungsrückstand der alkoholischen Flüssigkeit mit gerbsäurehaltiger Glycerinlösung gereinigt, hierauf weiter behandelt wie oben angegeben, ergab

0,1006 *g* Strychnin und 0,1454 *g* Veratrin.

Die Trennung geschah mittelst Ferrocyankaliums.

Versuch III.

Aus einem Gemenge von 0,1 *g* Morphin und 0,1 *g* Narceïn mit Leichentheilen wurden durch sofort erfolgte Extraction mit gerbsäurehaltiger Glycerinlösung — durch längeres Stehen der Mischung würde sich zu viel Morphin oxydirt haben —

0,0932 *g* Morphin und 0,0991 *g* Narceïn

isolirt. Die Trennung wurde mit Jodlösung bei Gegenwart von Ammoniumchlorid bewirkt.

Diese Resultate unterstützen meine im Verlaufe dieser Arbeit gemachten Angaben auf's Beste; die Unmöglichkeit der Isolirung der Alkaloide in absolut genauen, der Theorie entsprechenden Zahlenverhältnissen ergibt sich als selbstverständlich, wenn man bedenkt, dass die Alkaloide unter dem Einflusse der Zersetzung der Cadavertheile, auch selbst geringe Veränderung erleiden werden. Es ergibt sich aber auch gleichzeitig, dass, wenn man die Bildung dieser Zersetzungsproducte verwesender Cadaver dadurch hemmt, dass man sie möglichst insgesammt beim Entstehen unlöslich macht, wie dies bei Versuch I durch directes Einlegen in gerbsäurehaltiges Glycerin geschehen ist, man der Möglichkeit einer Alkaloidzersetzung vorzubeugen vermag.

Ein neues Indigotinbestimmungsverfahren.[1])

Von

Josef Schneider in Prag.

Die Resultate der bisherigen Indigotinbestimmungsverfahren sind wenig befriedigend. An jeder Methode wurde bald nach der Veröffentlichung etwas ausgestellt, denn der Bedarf genauer Analysen ist gross, und deshalb wird jeder neue Vorschlag bald geprüft. Noch grösser sind die Fehler und Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Indigotin in gefärbten Stoffen und besonders bei jenen Verfahren, bei welchen das Indigotin durch dieselben Flüssigkeiten ausgezogen werden soll, aus deren Lösung es in Folge einer Affinität des Indigweisses zur Faser gefärbt wurde. Der extrahirte Stoff hält immer mehr Indigweiss zurück, als dem von ihm aufgesaugten Ausziehmittel entsprechen würde. Ein genügendes Erschöpfen des Indigweisses würde ein sehr oft wiederholtes Auslaugen verlangen. Bei groben Filtertüchern, durch welche aus Abfallwässern regenerirter Indigo filtrirt und zurückgehalten wird, und welche man unter dem Namen »Indigoabfall« verkauft, werden bei den erwähnten Methoden die Fehler noch dadurch vergrössert, dass die Probenahme bei der sehr verschiedenen Waare, deren Indigogehalt auf einzelnen Stellen desselben Stückes zwischen 5 und 50% schwanken kann, sehr schwer ist, und bei dem für die Extraction mit reducirenden Lösungen nöthigen Zerzupfen Indigo verstaubt werden kann.

Auf die Fehler der meisten Methoden hat 1888 von Cochenhausen[2]) hingewiesen. Ulzer[3]) fand, dass auch die Verfahren von von Cochenhausen und von Hönig[4]) nicht einwandfrei sind; beim Letzteren beklagt er besonders, dass der Extractionsapparat leicht springt, und dass um so mehr Indigo verloren geht, je länger man kocht, wobei leider der Verlust nicht der angewandten Anilinmenge proportional ist. Wenn man 1 *g* Indigo mit 50 *cc* Anilin 10 Stunden kocht, gehen 0,1993 *g* Indigo verloren. Für eine so grosse Zahl, die ausserdem sehr unregelmässig ist, kann man natürlich keine Correction einführen. Von allen

---

[1]) Bisher nur in böhmischer Sprache veröffentlicht in „Casopis pro prûmysl chemický" 1893.

[2]) Leipziger Monatshefte für Textilindustrie; diese Zeitschrift **29**, 100.

[3]) Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums. Wien 1891.

[4]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 280.

Verfahren, die v. Georgievics[1]) 1892 in seiner Abhandlung erwähnt, gefiel mir deshalb als Universalmethode diejenige von W. Stein[2]) noch am meisten. Ich untersuchte deshalb ihre Resultate und leitete von ihr ein neues Verfahren ab.

Nach Stein kocht man 0,2 *g* Indigo 15 Minuten mit 20 *cc* derjenigen Theeröle, welche über 180° C. sieden. Die Lösung giesst man durch ein Filter ab und wiederholt das Auskochen mit 10 *cc* so lange (mindestens dreimal), bis das Indigotin ausgelaugt ist, worauf das ausgekühlte Filtrat mit dem doppelten Volum Aether versetzt und durchgeschüttelt wird. Nach einer Stunde wird durch ein gewogenes Filter filtrirt, mit Aether nachgespült und bei 100° getrocknet.

Stein selbst sagt: »Wenn die zur Untersuchung verwendete Indigoprobe gleichmässig gemischt war, so ist die Aschenmenge, welche man in verschiedenen Versuchen findet, sehr wenig verschieden. Die Menge des Ungelösten dagegen, sowie die des Indigleims ist merklich abhängig von der angewandten Menge des Lösungsmittels. Je mehr vom letzteren genommen wurde, um so geringer ist die Menge des Ungelösten und des Indigotins. Dies deutet darauf hin, dass auch Indigleim u. s. w. in Theeröl nicht absolut unlöslich ist, und dass aus der Theeröllösung das Indigotin durch Aether nicht vollständig ausgefällt wird. Wendet man jedoch immer gleich grosse Mengen Theeröl und Aether an, so sind die Resultate für den vorliegenden Zweck vollkommen genügend. Die Methode verdient aber als eine directe und wegen der Schnelligkeit, mit der sie sich ausführen lässt, Beachtung.«

Ich fand leider, dass auch dieses Verfahren seine Fehler habe und zwar hauptsächlich die folgenden drei:

1) Indigo löst sich in Theerölen in grösserem Maasse nur bei Siedetemperatur und nur in jenen, welche Stein vorschreibt, d. i. in den über 180° siedenden. In den niedriger siedenden und bei niederer Temperatur sinkt die Löslichkeit sehr schnell. Von dem von mir verwendeten Oele brauchte ein Theil Indigo bei 160° C. 300 Theile, bei 27° (der Zimmertemperatur) 100000 Theile. Man müsste den Filtrirtrichter erhitzen, da sonst Indigotin und Naphtalin im Filter auskrystallisiren würden, jedoch auch dadurch würde man diesem Fehler nicht gänzlich vorbeugen, da die Oele wieder bei der erhöhten Temperatur

[1]) Der Indigo. Leipzig 1892.

[2]) Die Prüfung der Zeugfarben und Farbmaterialien, Eutin 1874 (auch in Dammer, Lexikon der Verfälschungen).

verdampfen. Ein Leinwandfilter genügt nicht, da die durchgehenden Theile organische Körper und flüchtige anorganische Säuren (CO_2) enthalten, und deshalb eine Correctur durch Abzug der Asche nicht genügen würde.

2) Wie Stein selbst zugibt, kann man Indigotin aus Lösungen in Theerölen nicht vollkommen ausfällen. 50 *cc* eines vor acht Tagen rectificirten und zwischen 180—220° siedenden Oeles halten nach der Verdünnung mit Aether 0,0028 *g* Indigo zurück, was bei 0,2 *g* Indigo schon 1,4 % betragen würde.

3) Obzwar das Theeröl nur Spuren von Basen und Phenolen enthielt, wurden dieselben Fehler gefunden, welche Ulzer bei der Extraction mit Anilin beklagt. Die Verluste sind um so grösser, je mehr Oel und Indigo verwendet wird und je länger und unvorsichtiger man kocht (überhitzt). Als ein Gramm Indigo $5^1/_2$ Stunden mit 50 *cc* Theeröl in dem weiter unten beschriebenen Apparate im Oelbad gekocht, dann mit Aether ausgefällt und auf dem Filter gesammelt wurde, betrug der Verlust 0,0255 *g*, beim Erhitzen auf zwei Metallsieben 0,0453 *g*. Da ein für sich $5^1/_2$ Stunden gekochtes Oel mit Indigo gesättigt und mit Aether versetzt nach dem Grade des eingetretenen Dunkelfärbens und der erlittenen chemischen Veränderungen 0,0037 bis 0,0069 *g* Indigotin zurückhielt, so sehen wir, dass der Verlust an Indigotin durch das beim $5^1/_2$stündigen Kochen veränderte Lösungsvermögen des Oeles um 1 bis 4 *mg* und durch Indigozersetzung um 20 bis 40 *mg* steigt (bei 0,2 *g* Indigo 10—20 %).

Die von mir beantragte Verbesserung enthält zweierlei: die Verwendung eines besonderen Auslaugeapparates und eines einheitlichen auf Indigotin nicht einwirkenden Lösungsmittels — des Naphtalins.

Der Apparat muss billig und einfach sein, keine angeschmolzenen Theile enthalten. Der Indigo muss bei Siedetemperatur des Lösungsmittels extrahirt werden und ebenso muss die Lösung bei derselben Temperatur filtrirt werden. Man kocht das Naphtalin (50 *g*) in einem $^1/_4$ bis $^1/_3$ Liter fassenden Erlenmeyer-Kolben (Fig. 31, S. 350), in welchen mittelst eines Korkes ein 15 *mm* weites und 1 *m* langes Glasrohr eingefügt ist, welches unterhalb des Korkes eine Oeffnung ausgeblasen trägt und nach unten ausgezogen und etwas gebogen ist. Der Indigo ($^1/_2$—1 *g*) wird in ein Papierfilter geschüttet, in welches Glaswolle oder Glasscherben gegeben wurden, mit diesen vermengt, dann das Papierfilter in ein Leinwandfilter gesteckt, und dieses mittelst eines aus einer Steck-

nadel hergestellten Häkchens und eines Fadens so tief in den Kolben eingehängt, dass das herunterfliessende Naphtalin ein wenig unter den Rand fliesst. Als Papierfilter wären natürlich am besten solche Cylinderfilter zu nehmen, wie sie Schleicher & Schüll für den Soxhlet'schen Extractionsapparat verfertigen, nur in kleineren Dimensionen. So lange jedoch diese Grösse nicht fabricirt wird, genügt ein auf einer Thermometerhülse nach der in Fig. 32 abgebildeten Art zusammengelegtes Filter. Die Ränder müssen dreimal übergelegt werden, so dass die Ansicht von oben, wie Fig. 33 zeigt, ausfällt. Das Naphtalin wird durch Erhitzen auf doppeltem Drahtnetz im Sieden erhalten.

Fig. 31.

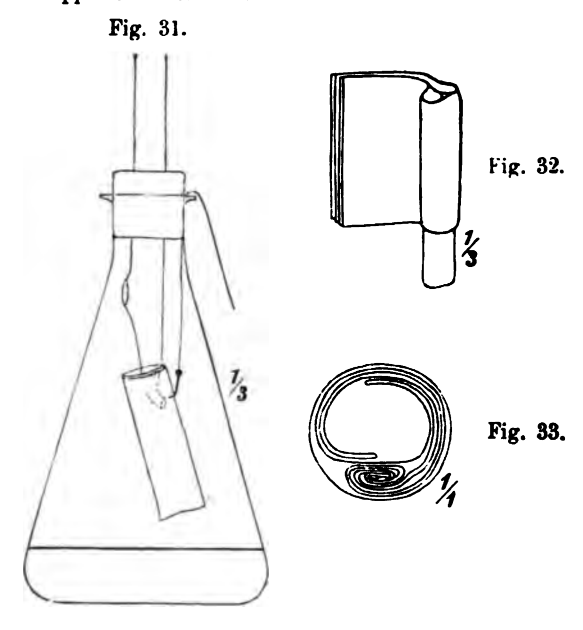


Fig. 32.

Fig. 33.

Schon bei Verwendung dieses Apparates hätte die Stein'sche Methode bessere Resultate geliefert, wenn man nur 10 *cc* Theeröl angewendet und es im Oelbad erhitzt hätte. Nach 10 Minuten müsste man das Filter mit Inhalt und Kühler in einen anderen Kolben einfügen, der neue 10 *cc* Oel enthalten würde u. s. w. bis zum vollständigen Ausziehen des Indigotins. Die Veränderung des Oeles sowie die des Indigotins ist nämlich am Anfange des Kochens ziemlich unbedeutend, und wächst, wie man an der Färbung sieht, später fortwährend rascher; es wäre hier also nöthig, nur für die in der Mischung von Oel mit Aether gelöst gebliebenen Antheile eine

Correctur zuzurechnen, nicht aber für den beim Kochen zersetzten Theil und für die grössere Löslichkeit im länger gekochten Theeröl.

Naphtalin verwendete Verfasser deshalb, weil es unter den Bestandtheilen des bei 180—220° siedenden Theeröls das beste Lösungsmittel für Indigo ist. Amine und Phenole haben den von Ulzer bei der Hönig'schen Methode entdeckten Fehler zur Folge und ihnen sind auch die Fehler der Stein'schen zuzuschreiben. Da die Löslichkeit in den unter 180° siedenden Theerölen schnell sinkt, so ist es am besten ihren höchst siedenden Kohlenwasserstoff — das Naphtalin — zu nehmen. Wenn auch chemische Veränderungen und hiermit Verluste vorkommen sollten, so werden sie gewiss bei der Anwendung eines neutralen Lösungsmittelst bedeutend kleiner sein, und ist deshalb eher eine Correctur möglich. Als 50 *g* des käuflichen weissen Naphtalins nach einmaliger Destillation abgewogen, mit Indigotin in der Hitze gesättigt und nach dem Auskühlen mittelst 170 *g* Aether vom Indigotin getrennt wurden, blieb in der rein blauen Mischung 0,0010 *g* Indigotin gelöst; als 50 *g* Napthalin mit einem Ueberschuss von Indigotin zehn Stunden im Kolben auf dem Doppeldrahtnetz erhitzt wurden, war der Verlust an Indigotin bei derselben weiteren Behandlung 0,0045 *g*. Beim Kochen im Oelbade wäre er gewiss kleiner gewesen.

Damit das Analysenresultat richtig sei, muss Folgendes streng berücksichtigt werden: Das Naphtalin muss aschenfrei sein. Das gewöhnliche weisse Naphtalin enthält etwa 0,03 % Asche, was bei 1 *g* Indigo $1^1/_2$ % ausmacht. Es ist am besten, wenn man für mehrere Analysen voraus je 50 *g* in reine trockene Erlenmeyer-Kolben überdestillirt. Der Wärmegrad muss sehr langsam bis zum Siedepunkt steigen, da das Filtrirpapier anfangs Naphtalin schlecht durchlässt und dieses würde überfliessen und unreinen Indigo mitnehmen. Das untere gekrümmte Ende der Kühlröhre soll am Filter anliegen, damit das herabfliessende Naphtalin nicht spritze. Weniger als 50 *g* Naphtalin würde auch genügen, jedoch ist das Schäumen und Spritzen dann bedeutend stärker und bei 10—15 *cc* schon gefährlich. Das Kochen muss eine Zeit lang auch dann fortgesetzt werden, wenn die vom Filter herabtropfende Lösung schon farblos ist. Es ist gut, den zerriebenen Indigo im Filter mit Glasscherben oder Glaswolle zu mischen und nach beendigter Extraction sich zu überzeugen, dass im Filter kein Indigotin mehr geblieben ist. Wenn man den etwaigen Rückstand nach dem Abkühlen zerschneidet, so darf man keine blauen glänzenden Indigokörner am Schnitt sehen. Wenn der Indigo

oder der geprüfte Körper überhaupt viel solche Substanzen enthält, die durch Naphtalin ausgekocht, jedoch in Aether wenig löslich sind und sich deshalb als braune Schmiere am Filter ansammeln, wird die in das Filter gefüllte Probe in dem gleichen Apparate zuerst mit Wasser ausgekocht, dann sammt Inhalt im Luftbad getrocknet und endlich mit Naphtalin extrahirt. Alkohol kann man nicht statt Aether nehmen. da schon Alkohol allein viel mehr Indigotin in der Kälte löst als Aether, und besonders ist die Löslichkeit in der alkoholischen Naphtalinlösung bedeutend grösser als in der ätherischen. Deshalb soll der verwendete Aether alkoholfrei sein. Obzwar die Extraction bei einer mässigen Flamme und gleichem Gasdrucke ziemlich ruhig ist, so ist es doch gut, wenigstens bei den ersten Analysen, nach dem Wägen des getrockneten Filters und Indigotins, dieselben zu veraschen und die Asche zu wägen. Man erinnere sich jedoch, dass der mitgerissene Rückstand etwa das Doppelte oder Dreifache gewogen hatte, da der organische Theil verbrannt und flüchtige Säuren vertrieben wurden. Mit dem Filter, auf welchem man das reine Indigotin sammeln soll, wäge man zugleich ein Stückchen Filtrirpapier ab, mittelst dessen man die letzten Theilchen Indigo aus dem Erlenmeyer-Kolben auswischt. Am Ende sammelt sich nämlich im Kolben etwas Wasser; dieses benetzt die Indigotheilchen, die sich dann selbst mittelst eines Spritzkolbens sehr schwer mit Aether herausspülen lassen. Weniger rathsam ist es, diese Theilchen mit den sich bildenden Naphtalinkrusten auf das Filter zu schieben oder sie am Ende mit ein wenig Alkohol auf's Filter zu bringen. Um einen Theil Naphtalin zu lösen, braucht man zwar nur $1^3/_4$ Theil Aether, da jedoch etwas Aether verdampft, so ist es besser, gleich 150 *g* Aether anzuwenden, denn je mehr Aether genommen wird, um so dünnere Krusten entstehen am Kolben und Filter. Das Filter muss während des Filtrirens möglichst von der Lösung bedeckt sein. Sobald das Filtriren gehemmt wird, spült man die am Trichter sich bildenden Krusten herab und wäscht das Filter mit Aether mittelst Spritzkolbens aus. Wenn alles Indigotin auf's Filter gebracht ist, dauert das Auswaschen nicht mehr lange und man kann sich von seinem Ende durch Abdampfen einiger Tropfen auf einem Uhrglas überzeugen. Die zuzurechnende Correction für den zersetzten und in Lösung gebliebenen Indigo hängt von der angewandten Naphtalin- und Aethermenge, von der Extractionsdauer (bei 1 *g* Indigo durchschnittlich $5^1/_2$ Stunden) und von der Erhitzungsart und Ueberhitzungsmöglichkeit ab. Bei 50 *g* des käuflichen weissen Naphtalins,

welches nicht vollkommen rein war, da der Inhalt der nicht verbrauchten Kolben mit der Zeit roth wurde, war der Gesammtverlust beim Erhitzen auf einem Doppeldrahtnetz 1 bis 4 *mg*, was einer Correctur von + 0,1 bis 0,4 %[1]) bei 1 *g* Indigo entspricht. Bei einem eigens gereinigten Naphtalin und beim Erhitzen im Oelbade würde sie gewiss kleiner sein. Wer also nach dieser Methode arbeiten will, muss bei der ersten Analyse noch einmal das ganze am Filter gesammelte Indigotin mit demselben Gewicht Naphtalin auf die nämliche Art gleich lang kochen wie früher und nochmals vom Naphtalin mittelst Aethers trennen, auf dem Filter sammeln und trocknen. Die nöthige Correctur gleicht dem Verluste. Wem die Methode noch nicht genau genug wäre, der müsste den Kolben und das Naphtalin jede Stunde erneuern und dann natürlich kleinere Kolben und weniger Naphtalin anwenden. Soll man Indigo in rohen Filtertüchern bestimmen, so extrahirt man diese, ohne sie zu zerzupfen, nur so zerschnitten, als es zu einer Durchschnittsmusternahme nöthig ist, zerzupft sie und dreht sie erst dann auf, wenn das herabtropfende Naphtalin fast farblos ist. Indigo wird dabei nicht verstäubt, und man laugt dann die letzten Theilchen in einigen Minuten vollkommen aus. Alle benutzten Bestandtheile des Apparates sowie der Indigo sollen vollkommen trocken angewendet werden, um Explosionen vorzubeugen.

In einigen Schriften lesen wir, dass der Indigowerth nicht nur vom Indigoblau, sondern auch vom Indigoroth abhängt, und man gibt den Methoden, welche sie zusammen bestimmen, den Vorzug. Nach meiner Meinung ist der Färbewerth des Indigroths kein bedeutender und der rothe Stich und Schimmer hängt meiner Ansicht nach weit mehr von der Oberfläche, Feinheit und Ablagerung der Indigblautheilchen ab, also von der Raschheit des Färbens, Concentration und Wärme der Küpe, Vorbereitung der Faser, der Art des Oxydirens und Trocknens und der mechanischen Appretur. Das kleine Färbevermögen des Indigroths verliert in jetziger Zeit fast seine ganze Bedeutung, denn der Stich der Indigofärbung wird durch farbigen Grund, Ueberfärben oder braune, violette und andere Appreturen weit mächtiger beeinflusst und verändert. Weit grössere Sorgen als der rothe Stich macht den Blaufärbereien die Erzielung des verlangten Griffes und

---

[1]) 0,4 % würde dem Verluste von 4 *mg* entsprechen, der bei absichtlich abnormal langem Kochen (10 Stunden) constatirt wurde.

Glanzes durch eine richtige Appretur. Man würde meinen, dass man das Indigroth so bestimmen könnte, dass man aus dem fein geriebenen Indigo in dem oben beschriebenen Apparate zuerst den Indigleim und die wasserlösliche Asche mit Wasser und dann das Indigroth (mit einem Theile Blau) durch Alkohol auskochen könnte. Das Gewicht des Abdampfrückstandes aus dem kalt filtrirten Alkoholauszug sollte nach Abzug von mitgelösten Aschentheilen dem Gehalte an Indigroth entsprechen. Ich mache jedoch darauf aufmerksam, dass diese Resultate nicht richtig sein werden und dass es, sei der Indigo noch so fein zerrieben, nicht möglich ist, ihn zuerst mit einem Indigotin nicht lösenden Ausziehmittel zu erschöpfen, dann mit einem zweiten. Man wird nach der zweiten Extraction mit dem ersten Lösungsmittel nochmals neue Theile ausziehen können. Nur wenn man alles Indigotin in Lösung bringt und dann fällt, kann man in den Mutterlaugen alles Indigroth colorimetrisch oder anders bestimmen, jedoch mit Rücksicht auf die durch andauerndes Kochen der Indigolösung entstehenden rothen Zersetzungsproducte.

Bemerkungen über österreichisch-ungarische Süssweine.

Von

Leonhard Roesler.

Bei dem erhöhten Interesse, welches der Süssweinfrage gegenwärtig von verschiedenen Seiten entgegengebracht wird, erscheint es mir angezeigt, die Erfahrungen, die in der K. K. chemisch-physiologischen Versuchsstation zu Klosterneuburg in den letzten Jahren über österreichisch-ungarische Süssweine gesammelt wurden, nachstehend mitzutheilen, wenn dies auch zunächst nur in vorläufiger Form und ohne Mittheilung aller Einzelanalysen geschehen kann.

Ich beschränke mich in den folgenden Mittheilungen ausschliesslich auf die österreichisch-ungarischen Süssweine, welche nach der Methode des Ausziehens von Trockenbeeren mit einem an und für sich guten Naturweine und nochmaliger Vergährung hergestellt sind.

Die in dieser Weise erzeugten Producte sind von den durch Einkochen des Mostes und den durch Zusatz von Sprit oder Zucker zum Most, respective Wein, hergestellten Süssweinen wesentlich verschieden.

Auch in Oesterreich-Ungarn kommt es vor, dass sogenannte Façon-Süssweine in ähnlicher Weise bereitet und zu ganz ungewöhnlich billigen

Preisen in den Handel gebracht werden. Ich halte es aber für dringend geboten, zwischen solchen Süssweinen und den nach dem Principe der Tokayerweine bereiteten streng zu unterscheiden und zwar um so mehr, als nur zu häufig ein Verschnitt der letzteren mit alkoholisirten und einfach mit Zucker versüssten Weinen als billigere Mittelwaare in den Handel gebracht wird. So lang das Wort Medicinal- oder Sanitätswein für dergleichen künstlich erzeugte Süssweine noch gebraucht wird, ergibt sich von selbst, dass auch eine weit strengere Kritik über dieselben geübt werden muss. Obgleich nun erfahrungsgemäss in der Versuchsstation zu Klosterneuburg in der Regel weit mehr die mittleren und zweifelhaften Qualitäten (in sehr vielen Fällen auch die mindesten Qualitäten) als die besseren zur Untersuchung gelangen, so hat sich trotzdem im Laufe der letzten 5 Jahre ergeben, dass doch nahezu die Hälfte aller untersuchten Süssweine, und deren sind es zusammen nahe an 1000, zu der besseren Qualität gehören und dass die im Jahre 1890 aufgestellten Forderungen an die Qualität der österreichisch-ungarischen Süssweine keineswegs übertrieben oder ungerechtfertigt waren insoweit dieselben als sogenannte »Medicinal- oder Sanitätsweine« beurtheilt werden sollten.

Ich lasse eine Uebersicht der von mir gemachten Erfahrungen folgen und unterscheide dabei zwischen den eigentlichen Tokayerweinen und den übrigen nach demselben Princip hergestellten österreichisch-ungarischen Süssweinen.

Der Alkoholgehalt von 705 Süssweinen, welche in den letzten 5 Jahren im Laboratorium der k. k. chem.-physiologischen Versuchsstation zu Klosterneuburg untersucht wurden, beträgt bei weitaus den Meisten 10—15 Volumprocent, nämlich bei 585 Weinen = 83 %, unter 10 Volumprocent finden sich nur 23 Weine = 3,4 %, und zwischen 15 und 18,6 Volumprocent finden sich nur 97 Weine = 13,6 %. Bei den in den letzten beiden Jahren hier untersuchten Tokayerweinen ergibt sich ein ähnliches Verhältniss, unter 10 Volumprocent gibt es nur 12,4 %, während 50 % der untersuchten Weine einen Alkoholgehalt von 10—15 Volumprocent und über 15—19,5 Volumprocent Alkohol nur 37,4 % der untersuchten Weine haben. Dabei ist zu bemerken, dass nur 2 Weine 19,4 und 19,5 Volumprocent Alkohol zeigten, und dass nach den in den letzten Jahren gemachten Erfahrungen als eigentliches Maximum bei Tokayerweinen 16,4 Volumprocent Alkohol zu betrachten ist. Eine Zusammenstellung anderer nicht im Laboratorium

der k. k. Versuchsstation untersuchten Süssweine inclusive einiger Tokayerweine ergibt ein ähnliches Resultat; unter 10 Volumprocent Alkohol sind es nur 7,7 % der untersuchten Weine, während es zwischen 10 und 15 Volumprocent 74,3 % und über 15 (bis 18,8) Volumprocent nur 18,0 % der untersuchten Weine sind.

Man kann also als Schlussfolgerung dieser mehrjährigen Erfahrung den Satz aufstellen, dass der Alkoholgehalt der österreichisch-ungarischen Süssweine inclusive des Tokayers gewöhnlich zwischen 10—15 Volumprocent schwankt und dass das Maximum selten mehr als 16,5 Volumprocent beträgt, die Zahl 20 nach den bisherigen Erfahrungen aber nicht erreicht.

Der Phosphorsäuregehalt der Süssweine kann wohl als Kriterium bei ihrer Beurtheilung benutzt werden; denn je nach der Art der Bereitung der Süssweine wird auch der Phosphorsäuregehalt derselben wesentlich verschieden sein.

Es ist ein grosser Unterschied, ob ein Süsswein in der Weise erzeugt wird, dass bereits fertiger Wein mit Trockenbeeren nochmals zur Vergährung kommt, oder dadurch, dass dem fertigen Weine nur Zucker oder dem Moste nur Alkohol zugesetzt wird. Es leuchtet ein, dass in den beiden letzten Fällen sowohl der zuckerfreie Extract, als auch der Aschengehalt wesentlich herabgedrückt werden muss, und dass auch Weine, welche nach einem combinirten Verfahren, das heisst nach den beiden letztgenannten Methoden und mit Trockenbeeren bereitet wurden, in den meisten Fällen an zuckerfreiem Extract und Mineralstoffen den erstgenannten Weinen nachstehen werden.

Betrachten wir nun zunächst die Tokayerweine, welche seit den ältesten Zeiten gewissermaassen als der Typus der Medicinal- oder Krankenweine gelten, so ergibt sich bezüglich des Phosphorsäuregehaltes die interessante Thatsache, dass nur höchst selten der Phosphorsäuregehalt unter 0,55 *g* im Liter herabgeht, während er nicht selten sogar über 1,0 *g* im Liter sich erhebt. Bei allen während der Jahre 1893 und 1894 im Laboratorium der k. k. Versuchsstation untersuchten echten Tokayerweinen war es nur ein einzigesmal vorgekommen, dass der Phosphorsäuregehalt 0,525 *g* im Liter betrug. Am häufigsten schwankte derselbe zwischen 0,7 und 0,8 *g* im Liter, nämlich bei mehr als 33 % der untersuchten Weine. Von 0,55 *g* bis 0,7 *g* waren es überhaupt nur 12 %, während sich von 0,8—1,0 *g* im Liter ebenfalls über 33 % ergaben, und über 1,0 *g* im Liter bis zu einem beobachteten Maximum von 1,267 *g* Phos-

phorsäure im Liter sich noch 16,6 % der untersuchten Tokayerweine fanden.

Dass ich mit diesen Daten nicht vereinzelt dastehe, beweisen die Untersuchungsergebnisse anderer Collegen; so finden sich zum Beispiel in Dr. Niederstadt's Bericht über Lebensmitteluntersuchungen (siehe »Fortschritte der öffentlichen Gesundheitspflege« 1894, 3. Jahrgang, Heft 6) 3 Tokayeranalysen mit 0,091 %, 0,1 % und 0,102 % Phosphorsäure, und in Beckurts Vortrag über den Handel mit Medicinal-Tokayerweinen (Apothekerzeitung 1894, No. 20) 6 Analysen von Tokayerweinen mit folgendem Phosphorsäuregehalt:

I. 0,07 %, II. 0,08 %, III. 0,08 %, IV. 0,09 %, V. 0,071 %, VI. 0,062 %.

Es liessen sich noch viele derartige Beispiele anführen.

Schon die gewöhnlichen Szamorodnerweine, welche in der Regel auch zur Herstellung des mehrbuttigen Tokayerweines benutzt werden, zeigen häufig einen Phosphorsäuregehalt, der mindestens 0,367 *g* im Liter beträgt und nicht selten weit über 0,6 *g* im Liter sich erhebt. Nach den hier ausgeführten Untersuchungen hatten mehr als 50 % solcher Weine einen Phosphorsäuregehalt von mehr als 0,55 *g* im Liter.

Wenn man nun an die übrigen österreichisch-ungarischen Süssweine, welche in ähnlicher Weise bereitet werden wie die Tokayerweine, einen vergleichenden Maassstab anlegen will, so ist es wohl gerechtfertigt, nur solche Süssweine als dem Tokayer nahe stehend oder ebenbürtig mit der Bezeichnung »Kranken- oder Medicinalweine« zuzulassen, welche mindestens ähnliche Zusammensetzung wie dieser besitzen, und da ist es nun wiederum die Phosphorsäure, welche im Zusammenhang mit den übrigen Bestandtheilen einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung dieser Weine und der Art und Weise ihrer Erzeugung gibt.

Nach den in den letzten 5 Jahren im Laboratorium der k. k. Versuchsstation ausgeführten Bestimmungen des Phosphorsäuregehaltes in 642 österreichisch-ungarischen Süssweinen ergibt sich, dass nicht weniger als 45,5 % der untersuchten Weine mehr als 0,55 *g* Phosphorsäure im Liter hatten, also nahezu die Hälfte aller untersuchten Süssweine wenigstens in dieser Beziehung dem Tokayerweine nahe stehen.

In manchen Jahren ergibt sich sogar noch ein viel günstigeres Verhältniss, indem zum Beispiel im Jahre 1894 69,4 % und auch im Jahre 1890 weit mehr als die Hälfte der untersuchten Weine mehr als 0,55 *g* Phosphorsäure im Liter zeigten.

Es ergibt sich somit, dass die Forderung, nur solche Süssweine österreichisch-ungarischer Provenienz als sogenannte Medicinal- oder Krankenweine zuzulassen, welche mehr als 0,55 *g* Phosphorsäure im Liter enthalten — selbstverständlich immer vorausgesetzt, dass auch das Verhältniss der übrigen Bestandtheile vollkommen entspricht — eine wohlberechtigte ist und nach dem vorliegenden Beweismateriale nicht mehr angefochten werden kann.

Der Aschengehalt der in den letzten beiden Jahren im Laboratorium der k. k. Versuchsstation untersuchten Tokayerweine geht nicht über 3,74 *g* im Liter hinaus. Weitaus die meisten Weine, nämlich 71 %, zeigen einen Aschengehalt zwischen 2 und 3 *g* im Liter. Es ist dies eine um so interessantere Thatsache, als trotz dieses verhältnissmässig niedrigen Aschengehaltes der Phosphorsäuregehalt gerade dieser Weine nicht unter 0,525 herabgeht, ja sogar die Höhe von 1,267 *g* im Liter erreicht. Auch bei den von Niederstadt untersuchten Tokayerweinen erhebt sich der Gehalt an mineralischen Bestandtheilen nicht über 0,374 %.

Ganz anders stellte sich der Aschengehalt der österreichisch-ungarischen Süssweine.

Hier ergibt sich unter 568 Untersuchungen, dass nur gegen 30 % einen Aschengehalt zwischen 2 und 3 *g* im Liter, dagegen 26 % von 3—4 und 24 % sogar über 4 *g* besitzen. Man kann also mit voller Berechtigung den Satz aufstellen, dass der Aschengehalt der echten Tokayerweine nur selten über 3,0 *g* im Liter sich erhebt, während der der gewöhnlichen Süssweine fast zur Hälfte sich höher als 3,0 *g* stellt, und wir müssen in dieser Beziehung zwischen einem gewöhnlichen Süsswein und einem Tokayer wohl unterscheiden, während wir für den letzteren selten mehr als 3,0 *g* Asche im Liter beanspruchen dürfen, können wir diese Forderung bei den übrigen Süssweinen bis auf 3,5 *g* (aber auch nicht auf 4 *g*) erhöhen.

Der Gehalt an zuckerfreiem Extract schwankt bei den hier untersuchten Tokayerweinen zwischen 26 und 45 *g* im Liter; es gehören hierher mehr als 70 % der in den letzten 2 Jahren untersuchten Weine.

Der Extractgehalt von 425 österreichisch-ungarischen Süssweinen zeigt ein ähnliches Verhältniss, auch hier haben 66,3 % der untersuchten Weine zwischen 26 und 45 *g* Extract im Liter. Unter 26 *g* zuckerfreien Extractgehalt im Liter haben nur 19 % und über 45 *g* im Liter nur 14,7 %.

Bezüglich des Glyceringehaltes stehen uns leider nur wenige Daten zur Verfügung. Bei den während der letzten 5 Jahre in dieser Richtung hier untersuchten 150 österreichisch-ungarischen Süssweinen ergaben sich mehr als 63 % mit einem Glyceringehalte zwischen 5—10 *g* im Liter und nur 26 % mit einem geringeren als 5 *g* im Liter und etwas über 10 % mit einem höheren Glyceringehalt als 10 *g* im Liter.

Ganz anders stellt sich dies indessen bei den während der zwei letzten Jahre hier untersuchten echten Tokayerweinen, da gibt es unter 10 *g* Glycerin im Liter überhaupt keinen, zwischen 10 und 15 *g* 16 % und mit mehr als 15 *g* über 83 %. Auch Niederstadt findet als Minimum 0,8 und als Maximum 1,64 % Glycerin. Nach anderen mir zur Verfügung stehenden Glycerinbestimmungen in Süssweinen, unter welchen auch eine Anzahl Tokayerweine sein dürften, ergaben sich 91,4 % mit 5—10 *g* und über 10 bis 16,4 *g* im Liter nur 8,6 %; unter 5,0 *g* im Liter kommt überhaupt nicht vor.

Was das Verhältniss des Glycerins zum Alkohol anlangt, so ergibt sich, dass bei 114 während der letzten 4 Jahre untersuchten Süssweinen nicht weniger als 53,5 % ein Glycerinverhältniss unter 7 und nur 46,5 % ein Glycerinverhältniss über 7 und zwar von 7—9 : 37 % und von 9—14 nur 8 % aufweisen; ein auffallender Contrast zu den Glycerinverhältnissen der in den letzten zwei Jahren hier untersuchten echten Tokayerweine. Da kam überhaupt nur ein Wein vor, der eine Verhältnisszahl unter 10 zeigte; mit einer Verhältnisszahl von 10—14 kamen nur 21 %, dagegen mit einer Verhältnisszahl von 14—20 mehr als 45 % vor.

Es ist dies wohl der schlagendste Beweis dafür, wie viel bei den gewöhnlichen Süssweinen mit Sprit gearbeitet wird und dass wir in dieser Beziehung zwei Kategorien von Süssweinen strenge unterscheiden müssen, solche, welche nach Art der Tokayerweine durch Vergähren der Trockenbeeren mit Wein und solche, welche mit Zuhülfenahme von Sprit und Zucker erzeugt werden.

Bei den Tokayerweinen einen Glycerinzusatz anzunehmen, bin ich weit entfernt, vielmehr setze ich den hohen Glyceringehalt auf Rechnung des Alters dieser Weine, auf die im Laufe der Jahre erfolgte Concentration und auf die unter ausgezeichneten Bedingungen erfolgte langsame Vergährung derselben.

Bezüglich des Säuregehaltes ergibt sich, dass die hier untersuchten Tokayerweine überhaupt nicht unter 5,0 *g* freie Säuren, als

Weinsteinsäure berechnet, im Liter besitzen. Die meisten, nämlich 74,8 %, haben einen Säuregehalt von 5—7 *g*; aber auch noch höhere Säuregehalte und zwar über 7 *g* im Liter und darüber sind nicht selten, während bei den gewöhnlichen österreichisch-ungarischen Süssweinen ein Säuregehalt von mehr als 7 *g* im Liter schon zu den Seltenheiten gehört, mehr als 9 überhaupt nicht vorkommt und die meisten, nämlich über 60 %, einen Säuregehalt von 5 und 7 *g* im Liter aufweisen; sehr viele haben auch unter 5,0 *g* im Liter und zwar nicht weniger als 25 %.

Der Zuckergehalt, ausgedrückt als Invertzucker, der meisten Süssweine bewegt sich zwischen 100 und 250 *g* im Liter; es finden sich hier 80 % aller Süssweine. Unter 100 kommen nur 0,5 % und über 250 *g* im Liter nur 10,5 % der untersuchten Weine vor.

Das Maximum von 440 Zuckerbestimmungen in Süssweinen beträgt 446,4 *g* im Liter. Es ist dabei zu bemerken, dass von 300—350 *g* überhaupt nur 9 Weine, von 351 bis 400 *g* nur 4 und über 400 *g* Zucker im Liter nur 5 Weine aufweisen.

Vergleicht man die während der letzten 5 Jahre hier untersuchten Süssweine bezüglich ihres Zuckergehaltes mit denen in König's Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, I. Theil, 3. Auflage, 1889, S. 959 und folgende, sowie den von Niederstadt (Fortschritte der öffentlichen Gesundheitspflege 1894, Heft 6) und Beckurts (Apothekerzeitung 1894, No. 20) publicirten 127 Süssweinanalysen, so ergeben sich ganz ähnliche Procentzahlen, nämlich unter 100 *g* Zucker im Liter 11,5 %, von 100—250 *g* 79 % und über 250 *g* Zucker im Liter nur 9,5 %. Das gilt auch mehr oder weniger für die übrigen Bestandtheile. So ergeben sich zum Beispiel für den Alkoholgehalt (705 Bestimmungen in der k. k. Versuchsstation in Klosterneuburg ausgeführt und 132 Bestimmungen von anderen Chemikern an den oben angeführten Stellen publicirt) die in der folgenden Tabelle Seite 361 angegebenen Procente.

		Versuchsstation Klosterneuburg 1890—94	Nach anderen Chemikern	Versuchsstation Klosterneuburg	Andere Chemiker
				Tokayer	
Alkohol	Volumproc.	%	%	%	%
	unter 10	3,4	6,0	12,5	22
	10—15	83,0	79,6	50,0	78
	15—20	13,6	14,4	37,5	0
Anzahl der Bestimmungen	. . . .	(705)	(132)		
Zuckerfreier Extract	*g* im *l*				
(Extract minus Invertzucker)	unter 15	0	8,9	0	
	15—20	5.64	9.7	4.1	
	21—25	12,45	6,5	0	
	26—30	15,39	10,5	16.6	
	31—35	18,80	21,1	21,0	
	36—40 .	17,86	11,3	21.0	
	41—45	14,19	9.7	12,4	
	46—50	7,99	8,9	0	
	51—55	2,11	5,6	0	
	56—60 u. darüber	4,23	7,3	25,0	(Tokayer Essenzen)
Anzahl der Bestimmungen	. . . .	(425)	(123)		
Glycerin	*g* im *l*				
	unter 5	26.00	20.9	0	
	5—10	63,27	67,2	0	
	über 10	10,65	11.9	100	
Anzahl der Bestimmungen	. . . .	(150)	(67)		
Phosphorsäure	*g* im *l*				
	0,550—0,800	87,34	71,06	47,83	33,3
	über 0,800	12,66	28,94	52,17	66,7
Anzahl der Bestimmungen	. . . .	(292)	(38)		
Freie Säuren	*g* im *l*				
	unter 4	6,04	2,09	0	0
	4-5	18,91	12,41	0	0
	5—6	31.93	37,23	33,6	55,5
	6—7	28,83	32,85	41,6	44,5
	7—8	12,09	10,22	16,6	0
	8—9	1.70	3,65	4,1	0
	über 10	0	1.4	4,1	0
Anzahl der Bestimmungen	. . . .	(642)	(137)		
Asche	*g* im *l*				
	unter 1,5	2,62	6,8	0	0
	1.5—1,99	14,70	3,8	8,3	0
	2,0—2,49	16,27	22,0	24,9	0
	2,5—2,99	13,20	20,4	45,7	0
	3,0—3,49	16,12	18.16	16,6	33,5
	3,5—3.99	9.97	13,62	4,1	66,5
	4,0—4,49	12.42	9,08	0	0
	4.5—4,99	6,82	1,5	0	0
	5,0—5,49	2,95	3,0	0	0
	5.5—5,99	0,52	0	0	0
	über 6	1,40	1,5	0	0
Anzahl der Bestimmungen	. . . .	(568)	(132)		

Ueber die Bestimmung des Schwefels und des Chlors mittelst Natriumsuperoxyds.

Von

Alb. Edinger.

(Mittheilung aus dem Freiburger Universitäts-Laboratorium.)

Gelegentlich meiner Untersuchungen über schwefelhaltige Derivate aromatischer Amine[1]) empfand ich bei der Analyse der entstehenden Basen und deren Platinsalzen es als ein grosses Hinderniss, dass das beim Glühen der schwefelhaltigen Substanz mit Soda und Salpeter resultirende Baryumsulfat und ebenso derjenige schwefelsaure Baryt, welcher nach der Carius'schen Methode im Rohr mit Salpetersäure gewonnen wurde, durch Baryumnitrat verunreinigt war, und von diesen Beimengungen erst gereinigt werden musste.

Ich habe nun durch eine Anzahl von Versuchen dieses Hinderniss vermittelst Oxydation zuerst mit Baryumsuperoxyd und später noch bei Weitem besser mit Natriumsuperoxyd zu beseitigen gesucht und bin dabei zu dem Resultat gelangt, dass einzelne dieser Methoden die bisherige Art der Bestimmung des Schwefels mit Soda und Salpeter im Tiegel, respective mit Salpetersäure im Rohr, in gewissen Fällen vollständig ersetzen können; insbesondere scheint mir dieses Verfahren bei allen nicht flüchtigen organischen Schwefel- und Chlorverbindungen angebracht zu sein.

Ich habe nun, um einen Ueberblick über die Verwendbarkeit der beiden Superoxyde zu gewinnen, eine ganze Reihe anorganischer und insbesondere organischer Schwefel- und Chlorverbindungen quantitativ analysirt und bin zu dem Schlussergebniss gelangt, dass man im speciellen Natriumsuperoxyd zum allgemeinen Gebrauch in der unten näher beschriebenen Weise empfehlen darf. Ich möchte es nicht unterlassen, hervorzuheben, dass schon Hempel[2]) und Clark[3]) auf die Bedeutung des Natriumsuperoxyds für die Analyse anorganischer Verbindungen hingewiesen haben und eine Reihe von schwefelhaltigen Erzen und sonstigen anorganischen Schwefelverbindungen mit gutem Erfolg analysirten. Auf

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **51**, 91.

[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **3**, 193—194; diese Zeitschrift **34**, 71.

[3]) Journal chem. Soc. 1893, **1**, 1079—1083.

eine analoge Behandlung anorganischer Schwefelverbindungen haben ferner Poleck, Hönel und Kassner ihre Aufmerksamkeit gerichtet und das Verhalten von Natriumsuperoxyd gegen Jod und Bleioxyd, Uran, Chrom, Ferridcyankalium und Edelmetalle beobachtet; ferner hat Kassner eine sehr gute Trennung von Arsen, Antimon und Zinn ausgearbeitet.[1]) Schliesslich haben Spüller und Kalman kürzlich in der Chemiker-Zeitung eine Bestimmung des Schwefels im Stahl und Roheisen vermittelst Natriumsuperoxyds angegeben.[2])

Um mich von der Verwendbarkeit der beiden Superoxyde zu überzeugen, habe ich zuerst Baryumsuperoxyd auf einige anorganische Sulfide einwirken lassen. Es können natürlich hierbei nur solche Verbindungen in Betracht kommen, deren entsprechende Oxyde nicht zu schwer in Säuren löslich sind. Behandelt man zum Beispiel getrocknetes Schwefelkupfer oder auch Kupferkies im Platintiegel mit Baryumsuperoxyd unter Beifügung von etwas Soda, so erhält man sehr gut stimmende Analysen.

Beispiel:

0,1780 *g* CuS ergaben 0,4380 *g* $BaSO_4$ = 0,0601 *g* S = 33,70 % S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 33,60 %.	33,70 %.

Diese Methode erscheint auf den ersten Blick sehr praktisch. Sie würde auch eine erhebliche Vereinfachung mit sich bringen und ist selbst bei schwer oxydirbaren Sulfiden durchführbar, sofern man die Schmelze zum Schlusse der Glühoperation mit wenigen Körnchen Natriumsuperoxyds nochmals erwärmt, behufs Ueberführung etwa gebildeten Baryumsulfids in das Sulfat.

Allein, wie schon die oben genannten Autoren theilweise erfahren haben, werden Platingefässe beim Glühen mit Superoxyden nicht unerheblich angegriffen und im Porzellantiegel könnte aufgeschlossene Kieselsäure das Sulfat verunreinigen. Darum kann Baryumsuperoxyd nur ausnahmsweise bei anorganischen Körpern angewandt werden; es müsste denn gelingen Tiegel aus einer Masse zu verfertigen, welche entweder gar nicht angegriffen werden, oder bei denen, wenn solches der Fall

---

[1]) Vergl. Sitzung d. naturwissenschaftl. Section d. Schles. Gesellschaft v. 1. Dec. 1893, und Archiv d. Pharmacie 1894, **232**, 220 ff.

[2]) Chemiker-Zeitung 1894, S. 2039.

ist, die angegriffene Oberfläche gleichzeitig eine natürliche, gegen weitere Einwirkung schützende Schicht bildet.[1])

Noch energischer als das Baryumsuperoxyd wirkt das Natriumsuperoxyd, ebenfalls am Besten mit Soda vermengt. Hier braucht man keinen Anstand zu nehmen, in Porzellantiegeln zu arbeiten, da die aufgeschlossene, aus der Tiegelmasse herrührende Menge Kieselsäure leicht vor dem Fällen der Schwefelsäure aus der angesäuerten und erwärmten Natriumsulfatlösung abfiltrirt werden kann.

Beispiele:

A) für Cadmiumsulfid

0,2835 *g* CdS ergaben 0,4555 *g* $BaSO_4$ = 0,0625 *g* S = 22,10 % S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 22,20 %.	22,10 %.

B) für Kupfersulfid

0,1972 *g* CuS ergaben 0,4780 *g* $BaSO_4$ = 0,06565 *g* S = 33,29 % S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 33,6 %.	33,29 %.

Die im Beispiel A und B angegebenen Bestimmungen wurden durch gelindes Erhitzen über einem Bunsen-Brenner ausgeführt. Ein weiterer Versuch mit Cadmiumsulfid im Graphittiegel ergab zu hohe Resultate. Es wurden gefunden 22,7 % S, während sich für Cadmiumsulfid 22,22 % S berechnen; ausserdem wurde der Tiegel nicht unerheblich angegriffen. Somit muss man bei derartigen Untersuchungen von Graphittiegeln Abstand nehmen.

Nach diesen analytischen Ergebnissen schien es mir ferner nicht unangebracht, eine gleichzeitige Bestimmung von Chlor und Schwefel vermittelst Natriumsuperoxyds zu versuchen. Ich hatte in einem Gemenge von Calciumsulfid und Calciumchlorid, welches mit Eisenoxyd und Kieselsäure verunreinigt war, diese Verunreinigungen zu 20,2 % bestimmt. Ich wandte 0,2710 *g* dieses Gemisches zur Untersuchung an. Dasselbe wurde mit der 10fachen Menge Natriumsuperoxyds und Soda über der Bunsenflamme schwach erwärmt, der Tiegelinhalt mit ganz verdünnter Salpetersäure behandelt und vom unlöslichen Rückstand abfiltrirt, sodann das ganze Filtrat auf 250 *cc* verdünnt.

---

[1]) Auch eine Analyse im Graphittiegel wurde probirt, aber auch hier musste von weiteren diesbezüglichen Versuchen Abstand genommen werden, da der sich abscheidende und loslösende Graphit eine genaue Bestimmung unmöglich machte.

Von diesem Filtrat wurden je 100 *cc* mit Chlorbaryum-Lösung [der schwefelsaure Baryt war frei von salpetersaurem Baryt] und weitere 100 *cc* mit salpetersaurer Silber-Lösung behandelt.[1])

1. Unlösliches:

0,2710 *g* ergaben 0,0548 *g* Unlösliches = 20,2 %.

2. Schwefel in 100 *cc*:

0,1084 *g* ergaben 0,1200 *g* $BaSO_4$ = 0,0165 *g* S = 15,2 % S.
Diese entsprechen 33,6 % CaS.

3. Chlor in 100 *cc*:

0,1084 *g* ergaben 0,1285 *g* AgCl = 0,0318 *g* Cl = 29,3 % Cl.
Diese entsprechen 45,8 % $CaCl_2$.

Zusammenstellung:

Unlösliches	20,2 %
CaS	33,6 »
$CaCl_2$	45,8 »
Das ganze Gemisch .	99,6 %

Diese Untersuchungen wurden nur deswegen in Platintiegeln ausgeführt, um eine Gesammtbestimmung auch des unlöslichen Rückstandes ganz genau durchführen zu können. Für den allgemeinen Gebrauch dieses Verfahrens kann man gewöhnliche Porzellantiegel ruhig anwenden, da, nachdem die Zuverlässigkeit dieser Bestimmung erwiesen ist, auf eventuelle unlösliche Rückstände keine Rücksicht mehr genommen zu werden braucht.

Einwirkung der Superoxyde auf organische Substanzen.

Die Einwirkung der beiden Superoxyde auf organische chlor- oder schwefelhaltige Substanzen, welche nicht flüchtig sind, oder durch die Gegenwart von Baryt respective Alkali in einen unflüchtigen Zustand übergeführt werden, lässt sich dahin zusammenfassen, dass diese Art der Bestimmung sowohl mit Baryumsuperoxyd, wie mit Natriumsuperoxyd durchführbar ist. Mit Baryumsuperoxyd konnte nur im Platintiegel gearbeitet werden. Da man jedoch nicht stark zu glühen braucht, kann man unter Umständen die Bestimmungen in dieser Weise ausführen. Ungleich viel günstiger aber gestalteten sich die Untersuchungen mit

---

[1]) 0,2710 *g* Gemisch entsprechen 250 *cc*.
0,1084 „ „ „ 100 „

Natriumsuperoxyd in wässriger Lösung. Hier machte ich die Erfahrung, dass, wenn man zum Beispiel Sulfonsäure oder Chloranilsäure mit einer 3 bis 4 procentigen Natriumsuperoxydlösung in der unten beschriebenen Weise behandelt, die Platingefässe nicht merklich leiden, die analytischen Resultate dagegen vorzügliche sind. Besonders möchte ich hier auch noch hervorheben, dass auf diesem Wege eine ausserordentlich sichere gleichzeitige Bestimmung von Platin und Chlor erzielt wurde, eine Methode, die meines Erachtens jener von Wallach erfundenen gleichkommt, wenn anders sie dieselbe nicht sogar durch die Einfachheit des Verfahrens übertrifft.

Specieller Theil.

Die Zersetzung von benzolsulfonsaurem Natron mit Baryumsuperoxyd und Soda, und nachherigem Zusatz von etwas Natriumsuperoxyd unter Glühen, geht ganz glatt, ohne jede Explosion. Die geschmolzene Masse wurde über Nacht mit verdünnter Salzsäure behandelt, und es entwickelte sich kein Schwefelwasserstoff mehr.

Beispiel für $C_6H_5SO_3Na$:

0,3498 *g* ergaben 0,4625 *g* $BaSO_4 = 0{,}0635$ *g* S = 18,10% S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 17,77%.	18,10%.

Das Natriumsuperoxyd wirkt bekanntlich im trockenen Zustande auf sehr viele organische Verbindungen so energisch ein, dass eine quantitative Bestimmung auf diese Weise unmöglich ist. Andererseits reagirt eine wässrige circa 3—4 procentige Lösung in der Kälte oder auch beim Kochen nicht oder wenig mit organischen Schwefelverbindungen.

Es erschien mir nun wahrscheinlich, dass ein Grenzpunkt des Nichteinwirkens einer wässrigen Lösung von Natriumsuperoxyd durch vorsichtiges Eindampfen mit dem organischen Sulfid definirt werden könnte, und dies war in der That der Fall. Die Bestimmung auf nassem Wege, die sich dadurch auszeichnet, dass, wie schon erwähnt, dabei die Tiegel oder Schalen nicht merklich angegriffen werden, ist nun folgendermaassen ausgeführt worden. Die in diesem Falle angewandte Substanz, das benzolsulfonsaure Natron, wurde mit einer möglichst concentrirten wässrigen Lösung von Natriumsuperoxyd eingeengt. Als das Reactionsgemenge eine ölartige Consistenz angenommen hatte, wurde die Schale über einer ganz kleinen Flamme weiter erhitzt, wobei zwar hier und da schwache Feuererscheinung, aber keinerlei Explosion noch Spritzen eintrat. Wenn

die Masse anfängt, sich schwarz zu färben, bringt man noch einige Tropfen Natriumsuperoxydlösung in die Schale und zum Schluss diese selbst in eine möglichst concentrirte Lösung von Natriumsuperoxyd, in der man sie auf dem Wasserbade auskocht. Säuert man nun die nach etwa $^1/_4$ stündigem Kochen klare Lösung mit Salzsäure an, so entweicht keine Spur von Schwefelwasserstoff mehr, und die nach dem Ausfällen mit Chlorbaryum erzielten Schwefelsäurebestimmungen ergeben die befriedigendsten Resultate.

Beispiel für benzolsulfonsaures Natron:

0,2600 *g* Substanz ergaben 0,3390 *g* $BaSO_4$ = 0,04656 *g* S = 17,88 % S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 17,77 %.	17,88 %.

Sulfanilsäure:

0,3156 *g* Substanz ergaben 0,4185 *g* $BaSO_4$ = 0,05747 *g* S = 18,21 % S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 18,50 %.	18,21 %.

Sulfanilsaures Natron:

0,2400 *g* Substanz ergaben 0,2470 *g* $BaSO_4$ = 0,0339 *g* S = 14,10 % S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 13,86 %.	14,10 %.

Dass also dieses Verfahren bei allen Sulfonsäuren und überhaupt denjenigen organischen Schwefelverbindungen, welche in alkalischer Lösung nicht flüchtig sind, den bisherigen Methoden vorzuziehen ist, darüber kann kein Zweifel mehr bestehen. Das Gleiche gilt nun auch von in alkalischer Lösung nicht flüchtigen Chlorverbindungen. Eine Reihe von Chlorbestimmungen, zum Beispiel von Tetrachlorchinon, durch Abdampfen der Natriumsuperoxydlösung zur Trockne, Eintragen in eine concentrirte Lösung von Natriumsuperoxyd, Kochen, Ansäuern mit Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat ergaben gleichfalls ausgezeichnete Resultate:

0,2648 *g* Substanz ergaben 0,6196 *g* AgCl = 0,1532 *g* Cl = 57,8 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 57,7 %.	57,8 %.

Ebenso glatt verläuft die schon oben erwähnte gleichzeitige Bestimmung des Platins und Chlors in organischen Platindoppelsalzen. Man trägt die gewogene Substanz in eine möglichst concentrirte Lösung von Natriumsuperoxyd ein, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, fügt nochmals etwas concentrirte Natriumsuperoxydlösung hinzu, glüht schwach,

und kocht die ganze Platinschale in einem Becherglas mit Natriumsuperoxydlösung aus, säuert mit Salpetersäure an und filtrirt vom ausgeschiedenen Platin ab. Man thut gut, die Veraschung des getrockneten Platins sammt Filter in der Platinschale vorzunehmen, worin die Zersetzung stattfand, da stets Spuren von Platin fest an das Schale haften bleiben. In der vom Platin abfiltrirten Lösung fällt man das Chlor mit Silbernitrat.

Beispiel für Isochinolin-Benzylchlorid-Platinchlorid.

0,2082 *g* der Substanz ergaben:

I. 0,0482 *g* Pt = 23,1 % Pt und

II. 0,2098 *g* AgCl = 0,0519 *g* Cl = 24,9 %.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 23,0 %	23,1 %
Cl = 25,0 »	24,9 »

Aus allen diesen Untersuchungen geht hervor, dass das Natriumsuperoxyd allgemein zur Analyse von anorganischen Schwefel- und Chlorverbindungen angewandt werden kann, sobald man auf Kieselsäure keine Rücksicht zu nehmen hat. Von organischen Körpern lassen sich die nicht flüchtigen Schwefel- und Chlorverbindungen sehr bequem in wässriger Lösung bestimmen und ebenso ist hierdurch eine Verbesserung der sogenannten Wallach'schen Methoden erreicht.

Freiburg i. Br., Februar 1895.

Ueber eine neue Methode zur Trennung von Kupfer und Cadmium in der qualitativen Analyse.

Von

Allerton S. Cushman.

Die vollständige Trennung kleiner Mengen Cadmium und Kupfer war bisher eine der schwierigen Operationen der qualitativen Analyse. Die Methode, welche auf der Löslichkeit des Kupfersulfids in Cyankalium begründet ist, wird von den meisten Chemikern nicht mit derselben Vorliebe angewandt, als diejenige der Trennung durch Kochen der beiden Sulfide mit verdünnter Schwefelsäure, nicht nur seiner geringeren Empfindlichkeit, sondern der unangenehmen Eigenschaften des Reagens halber. Die letzte Auflage von »Crooke's Select Methods in Chemical Analysis« sagt Folgendes darüber: Cadmiumsulfid löst sich mit grösster Leichtig-

keit in siedender verdünnter Schwefelsäure, welche keine Wirkung auf Kupfersulfid ausübt. Beim Fällen einer Lösung mit Schwefelwasserstoff, die nicht mehr als ein Milligramm Cadmium neben 1000 *mg* Kupfer enthielt und secundenlangem Kochen des Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil concentrirte Säure auf 5 Theile Wasser) wurde ein farbloses Filtrat erhalten, in welchem eine wässrige Lösung von Schwefelwasserstoff einen unzweifelhaften Niederschlag von gelbem Cadmiumsulfid erzeugte. Eine andere Lösung von derselben Zusammensetzung wurde mit einem Ueberschuss von Cyankalium versetzt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wobei eine deutliche Färbung beobachtet wurde. Eine Fällung fand gleichfalls statt, aber so langsam, dass der erste Versuch bedeutende Vortheile, was Empfindlichkeit betrifft, gegenüber dem letzteren zeigt, besonders da eine Lösung von reinem Kupfer in Cyankalium auch eine gelbe Färbung erhält, wenn sie der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt wird.

Unzweifelhaft ist die Trennung mittelst Schwefelsäure eine äusserst empfindliche, wenn sie unter den oben angeführten Bedingungen ausgeführt wird. Wenn aber das Kupfer in grossen Mengen vorhanden ist und das Filtriren der gemischten Sulfide ausgedehnt wird, so ist es unvermeidlich, dass Spuren von Kupfer in die Schwefelsäurelösung gehen, in welchem Falle bei Zufügung von Schwefelwasserstoff die gelbe Farbe des Cadmiumsulfids regelmässig durch die bräunliche Färbung des Kupfersulfids maskirt wird. Sehr kleine Mengen Cadmium in einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure gelöst, können der Beobachtung leicht entgehen bei weiterer Verdünnung und Zufügung von Schwefelwasserstoff, wenn nicht die äusserste Sorgfalt, Reinlichkeit und Geschwindigkeit bei dem Filtriren beobachtet wurde. Bei den elementaren Uebungen werden wohl wenige Metalle so leicht übersehen als Cadmium, wenn es nur in geringen Mengen neben Kupfer vorhanden ist. Bei Lösungen, die den Studirenden am hiesigen Laboratorium zur Untersuchung gegeben wurden, wurde beobachtet, dass, wenn Cadmium und Antimon in derselben Lösung vorhanden waren, das Cadmium aus einer sauren Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs häufig nicht gefällt, sondern mit den Niederschlägen der III. und IV. Gruppe erhalten wurde. Die Erklärung schien darin zu liegen, dass eine starke Lösung von Natriumchlorid zu jeder Lösung, die Antimon enthielt, zugesetzt wurde, um die Ausscheidung der basischen Verbindungen des letzteren Metalls zu verhindern. Im Laufe einer Unter-

suchung, die zur Klärung des Thatbestandes unternommen wurde, wurde gefunden, dass, wenn Cadmiumsulfid mit einer concentrirten Lösung eines der Alkalichloride bei Anwesenheit von verdünnter Salzsäure versetzt wurde, es sich sofort zu einer klaren Flüssigkeit löste, ohne dass dabei Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt wurde. Soweit zu erfahren war. ist diese beobachtete Reaction zwischen Cadmiumsulfid und Lösungen mit Alkalichloriden bei Anwesenheit von Salzsäure nirgends angeführt. Die Fähigkeit der Alkalichloride, mit vielen Metallen Doppelsalze zu bilden, ist bekannt und nach V. Staner bildet Cadmiumsulfid mit den Alkali- und Erdalkalichloriden Doppelsalze von der allgemeinen Form:

$$4\,RCl\,.\,CdCl_2\;\ldots\ldots\;2\,RCl\,.\,CdCl_2\;\ldots\ldots\;RCl\,.\,CdCl_2.$$ [1]

Cadmiumoxyd und Cadmiumcarbonat mit Chlorammoniumlösung gekocht, geben eine krystallinische Doppelverbindung von der Formel:

$$2\,NH_4Cl\,.\,2\,CdCl_2\,.\,H_2O.$$ [2]

Um zu bestimmen, ob eine starke neutrale Lösung von Chlorammonium irgend welchen Einfluss auf Cadmiumsulfid hat, wurde der folgende Versuch ausgeführt: Eine Lösung von Cadmiumnitrat wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag gründlich durch Decantiren mit heissem Wasser gewaschen bis die letzte Spur Schwefelwasserstoff verschwunden war. Der Niederschlag wurde dann auf ein Filter gebracht, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Von diesem getrockneten Cadmiumsulfid wurde eine Portion in concentrirter Chlorammoniumlösung in einer Flasche, die mit einer Bleiacetat enthaltenden Varrentrapp-Will'schen Röhre in Verbindung stand, suspendirt. Die Temperatur der Mischung wurde dann allmählich erhöht, ohne dass ein Niederschlag in der Röhre sichtbar wurde; bei anhaltendem Kochen jedoch fand eine beträchtliche Fällung von Bleisulfid statt. Es ist eine bekannte Thatsache, dass Chlorammoniumlösungen nach anhaltendem Kochen sauer reagiren, verursacht durch die Dissociation und Austreibung des Ammoniaks.[3] Da die partielle Zersetzung in diesem Falle nur nach anhaltendem Sieden begann, so ist es wahrscheinlich, dass sie durch die Bildung von freier Salzsäure in der Lösung veranlasst wurde. Setzt man verdünnte Salzsäure zu der Mischung in der Flasche, so löst sich das Cadmiumsulfid sofort. Bei Wiederholung obiger Versuche und Anwendung von Natriumchlorid anstatt Chlorammo-

---

1) Pharm. Centralblatt 1858, S. 292 u. 787; 1856, S. 766.
2) Graham-Otto III. S. 828.
3) Annalen d. Chemie u. Pharm. **128**, 189.

niums wurde kein Schwefelwasserstoff frei, ausgenommen wenn Salzsäure vorhanden war.

Im Allgemeinen kann die Reaction auf folgende Weise ausgedrückt werden:

$$CdS + 2\,RCl + 2\,HCl = CdCl_2 \,.\, 2\,RCl + H_2S.$$

Diese Löslichkeit des Cadmiumsulfids in angesäuerter concentrirter Lösung von Alkalichloriden ermöglicht eine äusserst empfindliche Probe auf Cadmium. Wenn zu 2 *cc* einer Lösung, welche eine kleine Menge Cadmium enthält, 6 *cc* einer gesättigten Chlornatriumlösung und einige Tropfen verdünnte Salzsäure gesetzt werden, so verursacht Schwefelwasserstoff keine Fällung, selbst wenn die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist. Wenn nun einige Tropfen verdünntes Ammoniak vorsichtig an der Seite des Probirröhrchens hinunterlaufen gelassen werden, so erscheint ein deutlicher gelber Ring oder eine gelbe Schicht von Cadmiumsulfid an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten. Auf diese Art entsteht der gelbe Ring in wenigen Minuten mit 1 *cc* Lösung, welche 0,1 *mg* Cadmiumsulfid enthält, während drei Tropfen derselben Lösung, also weniger als 0,01 *mg* Cadmium, noch einen deutlichen Ring nach einer halben Stunde erkennen lassen. Die Thatsache, dass Kupfersulfid vollständig unlöslich in den angewandten Reagentien ist, bietet eine leichte und empfindliche Methode zur Trennung der beiden Metalle. Wenn die Metalle in verhältnissmässig grossen Mengen vorhanden sind, so genügt es, die gemischten Sulfide mit einem Ueberschuss einer gesättigten Salzlösung und ein wenig verdünnter Salzsäure zu versetzen, dann zu erwärmen, worauf das Cadmiumsulfid sich löst. Beim Verdünnen des Filtrates und Zufügen von Schwefelwasserstoff fällt das Cadmiumsulfid. Die Methode wird am hiesigen Laboratorium genauer auf folgende Weise ausgeführt: Circa 2 *cc* der Lösung der zwei Metalle werden mit Salzsäure schwach angesäuert und circa 20 *cc* gesättigte Salzlösung zugefügt, die Lösung erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet bis das Kupfer ausgefällt und Schwefelwasserstoff im Ueberschuss vorhanden ist. Die Lösung wird dann auf ein trockenes Filter gebracht und in einem trockenen Probirröhrchen aufgefangen. Das Filtrat, welches im Probirröhrchen aufgefangen wurde, soll vollkommen klar sein, da die leiseste Verdünnung die Fällung des Cadmiums veranlasst. Folglich, wenn einige Tropfen Wasser an der Seite des Probirröhrchens hinunterlaufen gelassen werden, so bildet sich ein gelber Ring an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten, wenn Cadmium anwesend ist. Verdünntes Am-

moniak mag anstatt Wassers mit Vortheil benutzt werden, wenn die Menge Cadmium sehr gering ist, besonders da der Ring hiermit rascher erscheint; auf der anderen Seite hat Ammoniak den Nachtheil, dass bei möglicher Anwesenheit von anderen Metallen, durch unvollkommene Gruppentrennung verursacht, diese das Resultat unsicher machen.

Die Methode ist gründlich untersucht worden mit Mischungen von Lösungen von Kupfer und Cadmium in verschiedenen Verhältnissen und wurde als äusserst empfindlich befunden.

Zuweilen wurde gefunden, dass, wenn sehr kleine Mengen Kupfer vorhanden waren, das Kupfer aus starker Lösung von Natriumchlorid in solch feiner Vertheilung fiel, dass es fast unmöglich war, es klar abzufiltriren. In solchen Fällen überwindet man die Schwierigkeit leicht durch Zusatz von einigen Tropfen Kupfersulfatlösung und Fällung mit Schwefelwasserstoff. In den Händen der Studirenden gibt die Methode gleichmässig gute Resultate, wenn sie mit der gewöhnlichen Vorsicht, welche alle analytischen Proben erfordern, ausgeführt wird. Da einige andere metallische Sulfide, besonders Blei und Wismuth, in stark angesäuerten Lösungen der Alkalichloride löslich sind, so müssen diese so vollständig entfernt werden, wie bei der gewöhnlichen Probe auf Cadmium. Der Einfluss von Blei, Wismuth und Cadmium auf diese Reactionen bei qualitativer und quantitativer Trennung soll am hiesigen Laboratorium in nächster Zeit gründlicher untersucht werden. Die Methode empfiehlt sich wegen ihrer Einfachheit und Empfindlichkeit.

Chemisches Laboratorium der Washington Universität, St. Louis Mo. U. S. A.

Zur Analyse der in Fleischextracten und in Handelspeptonen vorkommenden stickstoffhaltigen Bestandtheile.

Von

A. Stutzer.

Unter diesem Titel hatte ich in dieser Zeitschrift **31**, 501—515 Mittheilungen gebracht, und gestatte mir im Anschluss daran einige Aenderungen der dort beschriebenen Untersuchungsmethoden in Vorschlag zu bringen. In neuerer Zeit haben sich insbesondere Professor E. Kemmerich und A. Denaeyer mit der Untersuchung von Fleischextract beschäftigt. Ersterer berichtet, dass der Glykogengehalt des Liebig'schen und Kemmerich'schen Fleischextractes 5—15 *g* pro Kilo

etrage[1]) und die vorhandene Menge des Kreatinins bedeutend höher i, als diejenige des Kreatins.[2]) Ferner erwähnt Kemmerich den cht unbeträchtlichen Gehalt der Fleischextracte der Liebig- und emmerich-Compagnie an Peptonen, welchen ich auf Grund euerer Untersuchungen bestätigen kann. Bezüglich der Methoden zur rennung von Leim, Albumose und Pepton (Kühne) gibt Kemmerich ı, dass Leim durch kalten Alkohol von 50—60 Volumprocent, Albuose durch solchen von 80 Volumprocent gefällt wird, während man ıs Pepton Kühne erst durch einen stärkeren Alkohol von mehr als) Volumprocent ausscheiden könne. Dies Verfahren sei indess kein ıemisch exactes, sondern diene nur dazu, um in der Praxis einen hnellen Einblick über die Beschaffenheit der im Handel vorkommenden leischextracte zu erhalten.

A. Denaeyer behandelt die durch Alkohol hervorgebrachte Fällng (zur Trennung des Leims von anderen Bestandtheilen des Fleisch:tractes) mit Wasser von höchstens 8° C., unter Zugabe von 10% lkohol, in welcher kalten Flüssigkeit der Leim unlöslich bleiben soll.[3]) erner erwähnt Denaeyer, dass Leimpepton durch starken Alkohol fällt wird, und ebenfalls auch durch Ammoniumsulfat. Diese Arbeiten ›n E. Kemmerich und A. Denaeyer gaben Anlass, dass ich folınde Fragen zu beantworten suchte:

1) Hat das Glykogen einen Einfluſs auf die Bestimmung des Leims, wenn man letztere nach meinen Vorschlägen im Band **31** dieser Zeitschrift mit Hülfe des Viscosimeters ausführt?
2) Sind die Leimpeptone löslich oder unlöslich in absolutem Alkohol?
3) Lässt sich eine hinreichend genaue Bestimmung des Leims mittelst Alkohols unter Benutzung der Erfahrungen von E. Kemmerich und A. Denaeyer ausführen?
4) Enthält das Fleischextract Ammoniaksalze, sind solche löslich oder unlöslich in Alkohol und wie bewirkt man deren Trennung, beziehungsweise Bestimmung neben etwa vorhandenen Amidverbindungen?

Nach Beantwortung dieser Fragen glaubte ich dann später den Gang er Untersuchung von Fleischextracten und Handelspeptonen (siehe diese

1) Centralbl. f. d. medicin. Wissensch. 1893, No. 12.
2) Zeitschrift f. physiol. Chemie **18** (1894).
3) Journ. de Pharmacie d'Anvers 1894, Janvier.

Zeitschrift **31**, 507) einer näheren Prüfung und etwaigen Aenderung unterziehen zu müssen.

Glykogen. Eine nachtheilige Wirkung des Glykogens auf die mit dem Viscosimeter erhaltenen Zahlen wurde nicht constatirt.

Bei 10° C. betrug die Viscosimeterzahl für Wasser = 52,5. Eine 2procentige Lösung von Glykogen lieferte die Zahl 53,5, eine 10procentige Lösung von Serumpepton = 60,5. Berücksichtigt man, dass in den anzuwendenden 10procentigen Lösungen von Fleischextract der Glykogengehalt nur einige Zehntel-Procente (0,05—0,15 %) betragen kann, so ist eine durch Glykogen bewirkte Störung der Viscosimeterzahl nicht zu befürchten.

Leimpepton. In meiner früheren Mittheilung hatte ich angegeben, dass Leimpepton in starkem Alkohol löslich sei, welche Annahme von E. Kemmerich und von A. Denaeyer in Zweifel gezogen wird. Ich hatte zur Herstellung von Leimpepton früher den Leim sehr lange Zeit der Einwirkung von Pepsinsalzsäure bei + 40° C. ausgesetzt und eine Flüssigkeit erhalten, welche in Alkohol löslich war und die Peptonreaction noch gab. Die nochmalige Wiederholung der Versuche bewies, dass auf diese Weise die Zersetzung des Leims leicht zu weit geht und thatsächlich zu Irrthümern Anlass gegeben hat. Durch Erhitzen einer Gelatinelösung im Autoclaven auf 3 Atmosphären, theils mit, theils ohne Beigabe von wenig Schwefelsäure, erhielt ich jetzt ein dünnflüssiges Pepton, welches unlöslich in absolutem Alkohol ist, und muss ich demnach meine früheren Angaben dahin richtig stellen, dass die in einem Fleischextract etwa vorhandenen minimalen Mengen von Leimpepton gleichzeitig mit dem Leim durch Alkohol gefällt und zweckmässig gemeinschaftlich mit diesem bestimmt werden.

Bestimmung des Leims.

Die Bestimmung des Leims im Viscosimeter setzt voraus, dass man grössere Mengen von dem zu untersuchenden Präparate zur Verfügung hat. Bei der Alkoholmethode nach den Vorschlägen von Denaeyer und von Kemmerich genügen geringere Quantitäten, indess ist die analytische Methode, wenn man genau nach den Angaben von Denaeyer arbeitet, in der praktischen Ausführung recht umständlich, und Kemmerich gab, wie schon vorhin erwähnt, an, dass sein Verfahren nicht hinreichend sicher sei. Die Vorschläge von E. Beckmann, welcher durch Formaldehyd den Leim von Pepton trennen will,[1]) haben sich nach

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. München 1894.

unseren Erfahrungen nicht bewährt, indem Albumosepepton noch leichter als Leim durch Formaldehyd gefällt wird. Ueber das Verhalten von Pankreas-Pepton zu Formaldehyd haben wir keine Erfahrungen gesammelt. Nach eingehender Prüfung aller Verhältnisse habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass die Alkohol-Methode besondere Beachtung verdient. Gelatine bester Qualität wurde in Stücke zerschnitten, in einem Kolben viermal hinter einander mit absolutem Alkohol ausgekocht und die alkoholische Flüssigkeit beseitigt. Nachdem auf diese Weise alle in Alkohol etwa löslichen Bestandtheile entfernt waren, lösten wir den Rückstand in so viel heissen Wassers, dass die Flüssigkeit ungefähr 5 % Gelatine enthielt. Bei Zimmertemperatur würde die Lösung starr gewesen sein; wir erwärmten daher auf $+ 40^{0}$ C. und führten bei dieser Temperatur die nöthigen Abmessungen hinter einander aus. Je 50 *cc* dienten zur Bestimmung des Gesammt-Stickstoffes. Weitere 50 *cc* wurden in flache, gestanzte Stanniolschälchen eingegossen. In letztere brachten wir ausserdem so viel langfaserigen Asbest, dass die Flüssigkeit grösstentheils dadurch aufgesogen wurde. Diese liessen wir in den Stanniolschalen auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne verdunsten, schnitten dann die Schale und den Asbest mit einer Scheere in Streifen und kochten diese Masse in Bechergläsern viermal hinter einander mit absolutem Alkohol aus. Nach Entfernung des Alkohols übergossen wir das Gemenge von Stanniol, Asbest und Gelatine mit Eiswasser, dem 10 Volumprocent kalten Alkohols zugesetzt waren, unter Hinzufügung einiger kleiner Stücke von Eis, so dass die Temperatur der Flüssigkeit stets weniger als $+ 5^{0}$ C. betrug, liessen durch eine Rührmaschine die Flüssigkeit ungefähr 2 Minuten lang in wirbelnde Bewegung setzen, wiederholten dreimal das Extrahiren mit Eiswasser in gleicher Weise, und sammelten nun das Unlösliche auf einem Filter. Sodann wurde der Inhalt des Filters in ein Becherglas zurückbefördert, mit Wasser a u s g e k o c h t, auf dem Filter vollständig ausgewaschen und diese Flüssigkeit zur Stickstoffbestimmung verwendet.

Durch wiederholte Analysen haben wir uns davon überzeugt, dass ungefähr 95—98 % des verwendeten Leim-Stickstoffs auf diese Weise wiedergefunden wurden und kaum nachweisbare Antheile durch das Eiswasser in Lösung gehen. Andererseits löste sich Serumpepton (vorzugsweise Albumosepepton enthaltend), in gleicher Weise behandelt, fast vollständig in Eiswasser auf, und wurden an das kochende Wasser nur ganz geringe Mengen abgegeben, so dass bei der Untersuchung von Handels-

peptonen und Fleischextracten das geringe Minus an Leim-Stickstoff und das geringe Plus des Pepton-Stickstoffs sich annähernd ausgleichen dürfte.

Ammoniaksalze im Fleischextract.

Die Beobachtung von E. Kemmerich, betreffend das Vorkommen von Ammoniaksalzen im Fleischextract, kann ich bestätigen, und zwar sind die Ammoniaksalze auffälligerweise in Alkohol löslich und, wie es scheint, mit Alkoholdämpfen theilweise flüchtig. Ich habe den Ammoniakverbindungen keine nähere Beachtung geschenkt und spreche nur die Vermuthung aus, dass vielleicht Verbindungen des Ammoniaks mit Säuren der Fettreihe im Fleischextract vorhanden sein können.

Man bestimmt den Ammoniak-Stickstoff, indem man 10 *g* Fleischextract in Wasser löst und nach Zugabe von Baryumcarbonat das Ammoniak abdestillirt. (Die Verwendung von Magnesia ist zur Abscheidung des Ammoniaks in diesem Falle unzulässig.)

Gang der Untersuchung.

Unter Berücksichtigung der vorstehend mitgetheilten Erfahrungen gestatte ich mir folgenden Gang der Untersuchung in Vorschlag zu bringen.

I. Bestimmung von Wasser, Asche, Chlornatrium, Gesammt-Stickstoff.

Zur Bestimmung von Wasser, Stickstoff, Asche und Chlornatrium werden von trocknen und extractförmigen Fabrikaten je 5—7 *g*, von flüssigen je 20—25 *g* abgewogen. Das zur Wasserbestimmung dienende Quantum bringt man in dünne gestanzte Stanniolschalen. (Dieselben sind zum Beispiel bei A. Flach-Wiesbaden, C. Gerhardt-Bonn, Dr. Geissler's Nachfolger-Bonn und anderen Firmen zu haben.) Unsere Schalen haben eine Höhe von 20 *mm* und einen Durchmesser von 55 *mm*. Hierin löst man das Extract in wenig heissen Wassers und gibt so viel ausgeglühten, langfaserigen Asbest hinzu, dass die Flüssigkeit von letzterem nahezu vollständig aufgesogen wird. Das Gewicht des verwendeten Asbestes muss man der Tara der Stanniolschale hinzuaddiren. In einem doppelwandigen Wassertrockenschranke wird das Extract getrocknet, bis eine Abnahme des Gewichtes nicht mehr stattfindet und auf diese Weise der Wassergehalt ermittelt. Das Stanniolschälchen nebst Inhalt dient später zur Bestimmung des Leims (siehe Abschnitt IV).

II. Stickstoff in Form unveränderter Eiweissstoffe, coagulirbarer Albumine und gemahlenem Fleisch.

Gewisse Fleischpräparate enthalten geringe Mengen von fein gemahlenem Fleisch beigemengt. Man macht zunächst eine Vorprüfung, indem man das Fleischextract in kaltem Wasser löst und das Ungelöste unter dem Mikroskop untersucht.

Sind Fleischfasern vorhanden, so wägt man 5 *g* von trocknen, 8—10 *g* von extractförmigen, 20—25 *g* von flüssigen Präparaten ab, extrahirt dieses Quantum mit kaltem Wasser, sammelt das Unlösliche auf einem Filter und bestimmt den darin enthaltenen Stickstoff (Fleischfaser-Stickstoff, einschliesslich sehr geringer Mengen unveränderter anderer Eiweissstoffe). Das Filtrat wird mit Essigsäure versetzt, gekocht und das Unlösliche ebenfalls abfiltrirt und zur Stickstoffbestimmung benutzt (Stickstoff in Form von coagulirbarem Eiweiss). — Enthält das Fabrikat — und dies ist bei allen besseren Fleischextracten und Peptonen der Fall — kein Fibrin, so kocht man das abgewogene Quantum sofort mit Wasser unter Zugabe von Essigsäure und führt nur eine Stickstoffbestimmung der unlöslichen Substanz aus. Als Filter benutze man möglichst stickstofffreies Papier von Schleicher und Schüll.

Selbstverständlich ist es auch zulässig, das Filtrat auf ein gewisses Volumen aufzufüllen und in einem Theile desselben den Stickstoff zu bestimmen. Die Differenz zwischen dieser Zahl und dem gefundenen Gesammt-Stickstoff gibt den in Form von Albumin (beziehungsweise Albumin und Fleischfaser) vorhandenen Stickstoff an.

III. Stickstoff in Form von Ammoniaksalzen.

5 *g* trockenes, oder 10 *g* extractförmiges, oder 20—25 *g* flüssiges Extract werden abgewogen, in Wasser gelöst und nach Zugabe von Baryumcarbonat wird der Ammoniak-Stickstoff abdestillirt.

IV. Bestimmung des Leim-Stickstoffs.

Der im Abschnitt I näher beschriebene, bei der Wasserbestimmung erhaltene Trockenrückstand befindet sich mit dem Asbest in einer Stanniolschale. Letztere, nebst Inhalt, wird mittelst einer Scheere in schmale Streifen geschnitten und in einem Becherglase viermal hinter einander mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Nach Entfernung des Alkohols übergiesse man das Gemenge von Stanniol, Asbest und Gelatine mit Eiswasser, dem 10 Volumprocent Alkohol hinzugegeben sind, unter Hinzufügung einiger kleiner Stücke von Eis, um die Temperatur dieser

Flüssigkeit stets unter + 5° C. halten zu können. In einer Rührmaschine, wie solche zur Bestimmung der Phosphorsäure gebräuchlich, lassen wir die Flüssigkeit ungefähr 2 Minuten lang in wirbelnde Bewegung setzen und wiederholen das Extrahiren mit Eiswasser. Sodann wird das Unlösliche (nebst Stanniol und Asbest) auf einem Filter gesammelt und so lange mit Eiswasser ausgewaschen, bis das Filtrat völlig farblos abfliesst. Nun wird der Inhalt des Filters in das Becherglas zurückbefördert, mit Wasser ausgekocht, auf dem Filter gut ausgewaschen, die Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt und hierin nach der Methode von Kjeldahl der Stickstoff bestimmt.

V. Stickstoff in Form alkohollöslicher Fleischbasen, sowie von Leucin, Tyrosin und anderen Zersetzungsproducten des Fleisches.

Von trocknen Präparaten werden 5 *g* abgewogen und in einem Becherglase mit 25 *cc* Wasser erwärmt. Von extractförmigen nehme man ungefähr 10 *g* und setze diesem 10 *cc* Wasser hinzu. Das Abwägen der extractförmigen Präparate geschieht zweckmässig in der Weise, dass man die Hälfte eines kleinen Filters von stickstofffreiem Papier (Schleicher und Schüll) tarirt, mit einem Spatel das Extract auf das Papier streicht, schnell wägt, Extract und Papier in einem Becherglase mit der angegebenen Menge Wassers übergiesst und im Wasserbade erwärmt. Von dickflüssigen Extracten nehme man 20—25 *g*. Ein Zusatz von Wasser ist hier nicht nöthig. Dünne Peptonlösungen werden durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt, indem man 50 *cc* auf ungefähr die Hälfte eindunstet. Das so behandelte Pepton wird nun allmählich und unter Umrühren mit 250 *cc* absolutem Alkohol übergossen, dies Gemisch einige Minuten lang gerührt, nach Verlauf von 10—12 Stunden die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgewaschen. Durch Alkohol werden Leucin, Tyrosin und andere nicht näher bekannte Zersetzungsproducte, sowie ein Theil der Fleischbasen gelöst. Man destillire den Alkohol vollständig ab und löse den Rückstand in Wasser. Sollten beim Lösen sehr geringe Mengen flockiger Ausscheidungen zurückbleiben, so werden solche abfiltrirt; der Stickstoff darin wird bestimmt und dieser zu der gefundenen Menge des später zu ermittelnden Albumose-Stickstoffs addirt.

Die klare Lösung verdünnen wir mit Wasser bis zum Volumen von 500 *cc*, verwenden je 100 *cc* zur Bestimmung des Gesammt-Stickstc

dieser Flüssigkeit und andere 100 *cc* zur Ermittelung des Ammoniak-Stickstoffs nach Zugabe von Baryumcarbonat. Wie schon früher mitgetheilt, verflüchtigt sich beim Abdestilliren des Alkohols ein Theil des Ammoniaks, so dass dasselbe in dieser Lösung nicht genau bestimmt werden kann. Die nochmalige Ammoniakbestimmung dient nur dazu, um den in Form von alkohollöslichen Fleischbasen und Zersetzungsstoffen des Fleisches vorhandenen Stickstoff, frei von Ammoniak-Stickstoff, berechnen zu können.

VI. Die Behandlung des in Alkohol unlöslichen Rückstandes.

Das Filter, welches zur Trennung der Alkoholfällung von den in Alkohol löslichen Bestandtheilen benutzt wurde, breitet man auf einer Uhrschale flach aus und befördert den Inhalt des Filters mittelst einer Spritzflasche durch Wasser in das bereits benutzte Becherglas. Die wässrige Flüssigkeit wird im Wasserbade erwärmt bis der Alkohol vollständig verdunstet ist und nun sogleich durch ein möglichst stickstofffreies Filter gegossen. Ein geringer Theil der Albumose pflegt durch die Einwirkung des Alkohols unlöslich geworden zu sein, und ist es nöthig, diese Albumose auf dem Filter zu sammeln, sie mit heissem Wasser auszuwaschen und den Stickstoff darin zu bestimmen. Die gefundene Menge des Stickstoffs wird dem später zu ermittelnden Albumose-Stickstoff hinzuaddirt.

Das gesammte Filtrat verdünne man auf 500 *cc*, hiervon dienen je:

50 *cc* zur Bestimmung des Gesammt-Stickstoffs,
50 « « « von Albumose, Leim, Pepton,
100 « « « « Pepton.

Der Rest der Flüssigkeit wird bis auf ein geringes Volumen eingedampft und nun zum qualitativen Nachweis von wirklichem Pepton in folgender Weise verwendet. Zur Abscheidung von Albumose und Leim versetzt man die concentrirte Flüssigkeit mit so viel Ammonsulfat, dass ein Theil dieses Salzes ungelöst bleibt. Die abgeschiedene Albumose, der Leim und das ungelöste Ammonsulfat werden abfiltrirt, das Filtrat mit einigen Tropfen einer sehr dünnen Lösung von Kupfersulfat gemischt und reichliche Mengen einer concentrirten Natron- oder Kalilauge hinzugefügt. Man achte darauf, dass die Menge des Kupfers nicht zu gross ist, weil sonst die eigenthümliche Rothfärbung nicht zu erkennen ist und eine blaue Färbung eintritt.

VII. Pankreas-Pepton.

ach Abschnitt VI erhaltene Lösung enthält neben Leim und das sämmtliche Pankreas-Pepton. Man dampfe 100 *cc* der Lösung in einer Porzellanschale auf 8—10 *cc* ein. Nach dem fügt man mindestens 100 *cc* einer **gesättigten, kalten** on Ammonsulfat hinzu, rührt gut um, sammelt den Niederschlag m Filter und wäscht mit kalter, gesättigter Lösung von Ammon- us. Sodann wird der Inhalt des Filters in kochendem Wasser das Filter vollständig ausgewaschen und diese Flüssigkeit in einer anschale, unter Zugabe hinreichender Mengen von Baryumcarbonat r Trockne verdunstet, bis nach Zusatz neuer Mengen von Baryum- nat weder durch den Geruch, noch durch Reagenspapier in den ichenden Dämpfen Spuren von Ammoniak nachgewiesen werden en. Der Rückstand wird mit Wasser übergossen, das Gemenge vom umsulfat und Baryumcarbonat abfiltrirt, ausgewaschen, in dieser Flüssig- nach dem Verfahren von Kjeldahl der Stickstoff bestimmt und dieser Stickstoff in Form von Pankreas-Pepton in Anrechnung gebracht.

VIII. Albumose-Pepton.

Ein kleiner Theil des in Form von Albumosepepton vorhandenen ickstoffs wurde bereits nach dem unter V und VI angegebenen Ver- hren gefunden. Die Hauptmenge ist in der nach VI erhaltenen Lösung rhanden und wird hierin wie folgt bestimmt:

50 *cc* der Lösung werden mit dem gleichen Volumen verdünnter hwefelsäure (1 Volumen : 3 Volumen Wasser) kalt versetzt und so viel hosphorwolframsäure hinzugefügt, bis durch letzteres Reagens eine weitere usscheidung nicht mehr erfolgt. Der Niederschlag wird mit verdünnter hwefelsäure ausgewaschen und der Stickstoffgehalt des Niederschlages stimmt. Dieser besteht aus Stickstoff in Form von Albumose, Pan- easpepton und Leim. Der Stickstoffgehalt der beiden letztgenannten erbindungen ist bereits ermittelt, und berechnet man aus der Differenz e vorhandene Menge des Albumose-Stickstoffs, welcher die unter V d VI gefundenen minimalen Mengen von Albumose-Stickstoff hinzu- addiren sind.

IX. Stickstoff in Form der in Alkohol unlöslichen Fleischbasen.

Dieser ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Gesammt-Stickstoff r Lösung VI und dem nach VIII durch Phosphorwolframsäure gefällten ickstoff.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber den Nachweis und die Bestimmung von Metallen in fetten Oelen.

Von

H. Fresenius und **A. Schattenfroh.**

Anlässlich der Untersuchung einer im vorigen December übersandten Probe Speiseöls auf einen etwaigen Gehalt an Metallen war es uns aufgefallen, dass, von einigen Rathschlägen in Benedikt's »Analyse der Fette« abgesehen, in der Literatur keine Arbeiten existirten, die einen Anhaltspunkt für den dabei einzuschlagenden Weg hätten geben können. Wir unternahmen es daher, die Methoden, die in solchen Fällen angewendet werden können, kritisch zu prüfen.

Zu diesem Zweck versetzten wir reines Sesamöl mit Salzen der in Betracht kommenden Metalle (Kupfer, Blei, Eisen, Zink, Aluminium), und zwar wurden mit Ausnahme von Kupfer, das als Grünspan — wegen der grossen praktischen Bedeutung dieses Salzes — zugesetzt wurde, die ölsauren Verbindungen gewählt. Hierdurch wird der natürliche Vorgang am getreuesten nachgeahmt, da eine Aufnahme von Metallen in das Oel wohl meistens dadurch erfolgt, dass die frei gewordene Oelsäure das metallene Gefäss angreift, und das gebildete ölsaure Salz sich in dem Oele löst. Ausserdem sind vielleicht Grünspan oder Metallhydroxyde auch im nicht ranzigen Oel löslich, möglicherweise mit gleichzeitig eintretender Verseifung desselben. Die Oleate von Zink und Blei wurden dem Oel in abgewogener Menge zugesetzt, während der Kupfer-, Eisen- und Aluminiumgehalt durch Veraschen desselben bestimmt wurde. Das Nähere hierüber, ebenso wie über die einzelnen Salze und deren Darstellung, wird in den betreffenden Abschnitten erwähnt werden; vorausgeschickt sei nur, dass alle Oleate durch Fällen einer wässrigen Lösung von ölsaurem Kali mit einem Salz des betreffenden Metalls gewonnen wurden, ferner, dass die Oleate dem Oel in verhältnissmässig beträchtlicher Menge zugefügt wurden, um den Werth der einzelnen Methoden richtiger beurtheilen zu können. Das Sesamöl, welches wir bei unseren Versuchen verwendeten, war so gut wie aschefrei (46,344 *g* Oel lieferten 0,0002 *g* Rückstand); es konnten nur Spuren von Eisen nachgewiesen werden.

Wenn man den Metallgehalt eines Oeles ermitteln will, so kann man auf verschiedene Weise vorgehen. Entweder entzieht man demselben das Metall durch Schütteln mit einer verdünnten Säure, deren Salz natürlich löslich sein muss, oder man fällt es aus der ätherischen Lösung und trennt es von derselben durch Filtration, oder man bestimmt es in dem Rückstand des veraschten Oeles (s. o.). Letztere Methode eignet sich naturgemäss nur für diejenigen Metalle, deren Oxyde schwer oder gar nicht reducirbar oder die wenigstens erst bei den höchsten Temperaturen flüchtig sind, während die zuerst erwähnten Methoden mehr oder minder allgemein angewendet werden können.

Kupfer.

Eine kleine Quantität Grünspan wurde in heissem Oel gelöst und das dunkelgrüne Filtrat mit reinem Oel vermengt. In der olivengrünen, auch in der Kälte vollkommen klaren Lösung wurde der Kupfergehalt durch 2 Veraschungen festgestellt; er betrug im Mittel 0,0124 % CuO.

1) 31,575 *g* Oel wurden verascht, die Asche wurde mit Salpetersäure eingedampft und geglüht. Der Rückstand betrug 0,0038 *g* = 0,0120 % CuO.

2) 32,165 *g* Oel in gleicher Weise behandelt lieferten 0,0041 *g* Rückstand = 0,0127 % CuO.

Da die in dem Sesamöl enthaltene Spur Eisen vernachlässigt werden konnte, galt der Rückstand als Kupferoxyd, und da Kupfer durch einfaches Glühen im Bunsen-Brenner sich nicht verflüchtigt, konnte der durch die Aschenbestimmungen ermittelte Gehalt an Kupferoxyd auch als dem Oel wirklich zukommend betrachtet werden. Es waren daher nur die anderen Methoden auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

Wir versuchten zunächst durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure das Kupfer als Nitrat in Lösung zu bekommen. In einem ziemlich geräumigen Scheidetrichter wurde eine aus einem Wägeröhrchen abgewogene Quantität Oel in etwa der dreifachen Menge Aether gelöst und mit verdünnter Salpetersäure versetzt; nach energischem Schütteln wurden die Schichten getrennt. Nach dreimaligem Waschen, das erste Mal noch mit Säure, das zweite und dritte Mal mit Wasser, und Vereinigung der wässrigen Flüssigkeiten, wurde zur Trockne verdampft. Der Rückstand war nicht nur salpetersaures Kupfer, sondern enthielt auch organische Substanz, die mit in Lösung gegangen war. Er wurde auf folgende Art untersucht:

3) Derselbe wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, und das
t Salzsäure angesäuerte Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasser-
ff gefällt. Das abfiltrirte Schwefelkupfer wurde sammt dem Filter
einem Platintiegel heftig geglüht und als Kupferoxyd gewogen.

20,347 *g* Oel lieferten 0,0025 *g* CuO = 0,0123 %.

4) Der Rückstand wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure aufge-
mmen und das Filtrat in einem kleinen Platintiegel etwa eine Stunde
ig der Elektrolyse unterworfen. Die abgegossene Flüssigkeit wurde
igedampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und
Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das abgeschiedene Schwefel-
pfer wurde filtrirt und geglüht.

Angewandt 18,763 *g* Oel. Der elektrolytisch erhaltene Kupferbe-
ilag wog 0,0016 *g* = 0,0020 *g* CuO; Gewicht des durch Glühen des
hwefelkupfers erhaltenen CuO = 0,0005 *g*; im Ganzen 0,0025 *g* CuO
0,0133 %.

Durch Schütteln mit Salpetersäure kann man also dem Oel das
ipfer quantitativ entziehen. Ebenso gelingt es, das ganze Kupfer
ect als Sulfid zu fällen.

Man löst in einem Kolben eine gewogene Menge Oels in etwa
r vierfachen Menge Aether, säuert mit einigen Tropfen Salzsäure an,
zt starkes Schwefelwasserstoff-Wasser hinzu und schüttelt, nachdem
in mit einem Kautschukstopfen verschlossen hat, kräftig durch. Nach-
m die beiden Schichten sich getrennt haben, sieht man das gefällte
lfid an der Berührungsgrenze derselben schweben. Es gelingt nun
mlich leicht, dasselbe abzufiltriren. Man giesst erst durch ein dop-
ltes, ätherfeuchtes Filter den grössten Theil der Aetherschicht ab,
icht dann das Filter wasserfeucht und filtrirt die wässrige Flüssig-
it. Schliesslich bleibt auf dem Filter eine geringe Menge von Aether
d Oel zurück, die dann durch das wieder mit Aether befeuchtete
lter glatt hindurchgeht. Das Schwefelkupfer wird mit Aether gründ-
h gewaschen, sammt Filter verascht, stark geglüht und als Kupfer-
yd gewogen.

5) Angewandt 18,300 *g* Oel. Der durch Veraschen des Schwefel-
ipfers erhaltene Rückstand wurde mit Salpetersäure eingedampft und
glüht. Erhalten 0,0026 *g* CuO = 0,0142 %.

Das zu hohe Resultat erklärt sich dadurch, dass die Salpetersäure
nen Theil des Sulfids zu Sulfat oxydirt hatte. Es konnte auch in dem
ässrigen Auszug des Tiegelinhalts Schwefelsäure nachgewiesen werden.

6) Angewandt 21,762 *g* Oel. Filter und Niederschlag wurden einfach verascht und geglüht; erhalten 0,0027 *g* CuO = 0,0124 %.

7) Angewandt 23,742 *g* Oel, wie in 6) behandelt. Erhalten 0,0028 *g* CuO = 0,0118 %.

Man bekommt demnach nach allen drei Methoden gute Resultate. Das Schütteln mit Salpetersäure hat hier, wie überall, den Vortheil, dass man mehr Oel als bei der Veraschung in Arbeit nehmen kann, — jedenfalls bleiben die wiederholten Wägungen, wie sie bei Veraschung grösserer Quantitäten unausbleiblich sind, hier erspart — es wird daher in Anwendung kommen, wenn man nur sehr kleine Mengen Metall quantitativ zu bestimmen hat. Das Kupfer direct aus dem Oel als Sulfid zu fällen, empfichlt sich, da das Filtriren desselben ziemlich mühsam ist, wohl kaum für die Praxis, doch kann dies Verfahren immerhin zur Controle der andern Methoden angewandt werden.

Zink.

10 *g* Oelsäure wurden mit 5 *g* festem Aetzkali und 40 *g* Wasser verrührt; nach Hinzufügen von $2^1/_2$ *g* Aetzkali und kurzem Erhitzen wurde das ölsaure Kali von der Flüssigkeit durch Abpressen getrennt und in absolutem Alkohol gelöst. Nachdem der Alkohol im Vacuum verdunstet war, blieb das ölsaure Kali als durchscheinende Gallerte zurück. Die wässrige Lösung desselben wurde in der Wärme mit schwefelsaurem Zink gefällt; es bildete sich dabei ein weisser Niederschlag, der nach kurzer Zeit als klumpige Masse an der Oberfläche schwamm. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, und das ölsaure Zink mit heissem Wasser unter tüchtigem Umrühren bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaction ausgewaschen. Die bröcklige, ziemlich schwer knetbare Masse wurde nun mit Hülfe eines Glasspatels gehörig gemengt, von dem mechanisch anhaftenden Wasser durch Absaugen mit Filtrirpapier befreit und in einem Wägeröhrchen verschlossen. Auf ein Trocknen wurde bei der im Allgemeinen leichten Zersetzlichkeit der ölsauren Salze verzichtet; es war auch bei Beobachtung der unten erwähnten Cautelen ganz überflüssig. Ausserdem dürfte das ölsaure Salz auch kaum rein erhalten werden, da durch die Kalilauge, die ja durch das Abpressen nicht vollständig entfernt werden kann, das Zink des im Ueberschusse zugesetzten Zinksulfates als Hydroxyd gefällt wird, und möglicherweise letzteres dem Oleate anhaftet. Der Zinkgehalt des Präparates wurde auf folgende Weise festgestellt: Eine gewogene Menge wurde mit verdünnter Salzsäure

digerirt, wobei die Zersetzung nur langsam eintrat, und die salzsaure Lösung, durch Filtration von der Oelsäure getrennt, mit aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd wiederholt eingedampft; der Rückstand wurde geglüht und als Zinkoxyd gewogen.

8) 0,7386 g ölsaures Zink lieferten 0,1526 g ZnO = 20,66 %

9) 0,5977 g ölsaures Zink lieferten 0,1240 g ZnO = 20,74 %.

Im Mittel 20,70 % ZnO.

Gleichzeitig wurde aus dem Wägeröhrchen eine Portion in einen tarirten Kolben gewogen, letzterer bis etwa zur Hälfte mit Oel gefüllt und bis zur Lösung des ölsauren Zinks über der Flamme erhitzt. Dann wurde mit Oel aufgefüllt, tüchtig durchgeschüttelt und nach dem Erkalten gewogen. Nach längerem Stehen trübte sich das Oel, so dass es vor dem jedesmaligen Gebrauche erst durch kurzes Einstellen in's kochende Wasserbad geklärt werden musste.

0,3174 g ölsaures Zink, entsprechend 0,0657 g ZnO, wurden in 252,086 g Oel gelöst. Das Oel enthielt demnach 0,0261 % ZnO.

Ein überraschendes Resultat gaben die Veraschungen; es ging so gut wie nichts dabei verloren. Man kann sich dies nur erklären, wenn man annimmt, dass beim einfachen Veraschen, bei Vermeidung heftigen Glühens, das Zinkoxyd nicht reducirt wird.

10) 17,870 g Oel in einer Platinschale verascht. Kohle und Asche mit verdünnter Salpetersäure eingedampft, geglüht; erhalten 0,0045 g ZnO = 0,0252 %.

11) 26,340 g Oel, wie in 10) behandelt, lieferten 0,0066 g ZnO = 0,0251 %.

Durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure und Salzsäure gelingt es ebenfalls, das Zink quantitativ zu bestimmen. Die salpetersaure Lösung wurde eingedampft, der gelbliche Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand geglüht und als Zinkoxyd gewogen. Das Verfahren ist einfach, hat aber den Nachtheil, dass man das Zinkoxyd nicht immer rein bekommt; es bleibt leicht schwer verbrennliche organische Substanz zurück, die dann die Bestimmung ungenau macht. Man kann sich dadurch helfen, dass man den Rückstand der salpetersauren Lösung mit möglichst wenig Wasser aufnimmt, ebenso den Inhalt der Platinschale nochmals mit Salpetersäure eindampft, das Nitrat in wenig Wasser löst und erst den geglühten Rückstand dieser Lösung, falls er rein weiss ist, als Zinkoxyd verrechnet, besser aber arbeitet man wie folgt:

Man dampft die salpetersaure Lösung ein, nimmt mit Wasser auf und fällt bei 70° C. unter Zusatz von Essigsäure und etwas essigsaurem Ammon mit Schwefelwasserstoffwasser. Das abgeschiedene Schwefelzink wird filtrirt, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Quecksilberoxyd in Zinkoxyd übergeführt.

12) 25,935 *g* Oel lieferten 0,0068 *g* rein weisses Zinkoxyd = 0,0262 %.

13) Angewandt 13,748 *g* Oel. Der Rückstand war nicht rein weiss, sondern gelblich gefärbt, nicht vollkommen in verdünnter Salpetersäure löslich; er wurde daher gereinigt (s. o.) und lieferte dann 0,0038 *g* ZnO = 0,0276 %.

14) Angewandt 18,937 *g* Oel. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt. Erhalten 0,0050 *g* ZnO = 0,0264 %.

Als weniger complicirt erwies sich die Schüttelmethode mit verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird einfach mit Quecksilberoxyd eingedampft und der geglühte Rückstand als Zinkoxyd gewogen. Sollte derselbe, wie es bei unseren Bestimmungen nicht der Fall war, nicht rein weiss sein, so müsste man ähnlich, wie wir es oben beschrieben, verfahren.

15) Angewandt 20,104 *g* Oel; erhalten rein weisses Zinkoxyd 0,0052 *g* = 0,0258 %.

16) Angewandt 17,799 *g* Oel; erhalten 0,0047 *g* ZnO = 0,0264 %.

Das Zink als Sulfid direct aus dem Oel abzuscheiden, hat seine Schwierigkeiten und kann nicht empfohlen werden. Zunächst fällten wir die ätherische Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium, konnten aber den Niederschlag, wie wir uns wiederholt überzeugten, nicht isoliren, da er stets durch's Filter ging. Wenn wir das Oel statt in Aether in Chloroform lösten und bei 60° C. mit Schwefelammonium fällten, war das Schwefelzink leichter zu filtriren. Am besten fällt man es durch Schütteln der Chloroformlösung mit Schwefelwasserstoff-Wasser bei 60° C. unter Zusatz von Essigsäure und essigsaurem Ammon.

Das Sulfid wird in Salzsäure gelöst, mit Quecksilberoxyd in Zinkoxyd übergeführt und als solches gewogen.

17) 13,646 *g* Oel mit Schwefelammonium in Chloroformlösung bei 60° C. gefällt, lieferten 0,0037 *g* ZnO = 0,0271 %.

18) 14,801 *g* Oel in Chloroform gelöst; mit Schwefelwasserstoff gefällt, lieferten 0,0039 *g* ZnO = 0,0263 %.

19) 18,092 *g* Oel wie in 18) behandelt, lieferten 0,0046 *g* ZnO = 0,0254 %.

Aluminium.

Oelsaures Kali wurde in Wasser gelöst und mit Aluminiumchlorid gefällt. Das gebildete ölsaure Aluminium ist weisslich gefärbt, dickbreiig und zersetzt sich leicht bei längerem Stehen an der Luft unter Freiwerden von Oelsäure. Eine kleine Quantität wurde im Oel gelöst — die Lösung war auch in der Kälte klar — und der Aluminiumgehalt der Lösung, da das Oxyd nicht reducirbar ist, aus der Asche bestimmt. Er betrug im Mittel 0,0181 % Al_2O_3.

20) 23,516 *g* Oel wurden verascht. Die Kohle und Asche mit Salpetersäure eingedampft und geglüht. Es wurden erhalten 0,0043 *g* Al_2O_3 = 0,0183 %.

21) 29,043 *g* Oel, wie in 20) behandelt, lieferten 0,0052 *g* Al_2O_3 = 0,0179 %.

Das Aluminium als Hydroxyd mit Schwefelammonium direct aus dem Oel abzuscheiden, misslang, da der Niederschlag stets durch's Filter ging. Hingegen konnten wieder durch Schütteln mit Salpetersäure und mit Salzsäure gute Resultate erzielt werden. Bei ersterer Bestimmung wurde die Lösung eingedampft und der mit wenig Wasser aufgenommene Rückstand einfach geglüht und als Thonerde gewogen.

Aus der salzsauren Lösung wurde das Aluminium durch Ammoniak gefällt, und zwar gestaltete sich das Verfahren folgendermaassen:

Es wurde Ammoniak im Ueberschuss hinzugefügt (der gebildete Salmiak befördert die Ausfällung bedeutend) und auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem der grösste Theil des Ammoniaks verdampft ist, scheidet sich ein Theil des Hydroxyds aus. Dasselbe wird, sowie die Reaction neutral oder schwach sauer geworden, abfiltrirt, das Filtrat concentrirt, wieder mit Ammoniak übersättigt und weiter erwärmt. Gewöhnlich scheidet sich nach einiger Zeit noch Hydroxyd aus. Dasselbe wird wieder abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und die ganze Procedur so lange wiederholt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Die Methode ist, so ausgeführt, langwierig, gibt aber sehr genaue Resultate. Erwähnt muss noch werden, dass das Hydroxyd nicht weiss ausfällt, sondern bräunlich, da es den Farbstoff des Oeles, der zum Theil in die salzsaure Lösung überzugehen scheint, mitreisst; nach dem Glühen gewinnt es sein normales Aussehen.

22) 32,600 *g* Oel in ätherischer Lösung mit Salpetersäure geschüttelt. Rückstand lichtgrau gefärbt; 0,0061 *g* Al_2O_3 = 0,0187 %.

23) 15,819 *g* Oel, wie in 22) behandelt, lieferten 0,0028 *g* Al_2O_3 = 0,0177 %.

24) 39,728 *g* Oel in ätherischer Lösung mit Salzsäure geschüttelt. Dreimaliges Fällen mit Ammoniak nöthig. Erhalten 0,0071 *g* Al_2O_3 = 0,0178 %.

25) 20,092 *g* Oel wie in 24) behandelt. Zweimal abfiltrirt. Erhalten 0,0037 *g* Al_2O_3 = 0,0184 %.

Blei.

Aus der wässrigen Lösung des ölsauren Kalis wurde durch Fällen mit Bleiessig ein weisser Niederschlag erhalten, der fest am Boden der Schale haftete. Nach gründlichem Auswaschen wurde er wie das ölsaure Zink für die Analysen vorbereitet und die Bleibestimmung wie folgt ausgeführt: Das Oleat wurde durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure zersetzt, die eingeengte Lösung durch ein feuchtes Filter in einen Porzellantiegel filtrirt und mit Schwefelsäure eingedampft. Das Mittel aus 2 Bestimmungen betrug 41,85 % PbO.

26) 0,4563 *g* ölsaures Blei lieferten 0,2596 *g* $PbSO_4$ (0,1911 *g* PbO) = 41,88 % PbO.

27) 0,3955 *g* Substanz lieferten 0,2247 *g* $PbSO_4$ (0,1654 *g* PbO) = 41,82 % PbO.

0,2523 *g* ölsaures Blei wurden in 240,679 *g* Oel in der Wärme gelöst; die Lösung hatte demnach einen Bleigehalt von 0,0439 % PbO = 0,0597 % $PbSO_4$; bei gewöhnlicher Temperatur war sie trüb.

Die Aschenbestimmungen, in einem Porzellanschälchen ausgeführt, gaben alle ein zu niedriges Resultat; es verflüchtigt sich also hierbei ein Theil des reducirten Metalls; letzteres wurde noch durch folgenden Versuch bestätigt. Bleihaltiges Oel wurde aus einer Retorte abdestillirt, wobei ein Ueberspritzen durch eine passend angebrachte Kugelpipette vermieden wurde. Die Destillation wurde bis zur vollständigen Verkohlung des Rückstandes fortgesetzt; dann wurde die Retorte sammt Rückstand in einem Porzellanmörser zerrieben, mit heisser Salpetersäure ausgelaugt, und in der Lösung nach dem Verjagen der Salpetersäure das Blei als Sulfid gefällt; letzteres wurde in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft. Fast alles Blei konnte gewonnen werden.

10,050 *g* Oel lieferten 0,0057 *g* $PbSO_4$ = 0,0567 % $PbSO_4$.

Der geringe Verlust erklärt sich wohl dadurch, dass die Kohle nur schwer vollständig zu extrahiren ist. — Das Destillat wurde in Aether gelöst und mit Schwefelwasserstoff-Wasser geschüttelt, wobei es sich, wie nicht anders zu erwarten war, als bleifrei erwies.

28) 12,644 *g* Oel wurden verascht. Die Asche wurde mit Salpeter-
ure eingedampft und geglüht. Erhalten 0,0048 *g* PbO = 0,0379 %.

29) 17,57 *g* Oel, wie in 28) behandelt, lieferten 0,0058 *g* PbO
: 0,0330 %.

30) 16,205 *g* Oel wurden verkohlt, Kohle und Asche mit Salpeter-
ure eingedampft und geglüht. Erhalten 0,0026 *g* PbO = 0,0160 %.

31) 14,825 *g* Oel lieferten 0,0026 *g* PbO = 0,0175 %.
32) 14,21 *g* Oel lieferten 0,0022 *g* PbO = 0,0155 %.
33) 14,723 *g* Oel lieferten 0,0030 *g* PbO = 0,0204 %.
} wie 30) behandelt.

34) Angewandt 12,823 *g* Oel. Die Kohle wurde mit einer Lösung
n salpetersaurem Ammon eingedampft; Asche mit Salpetersäure ein-
dampft und geglüht. Erhalten 0,0024 *g* PbO = 0,0187 %.

Als Sulfid und durch Schütteln mit Salpetersäure kann das Blei
antitativ bestimmt werden. Ersteres ist leicht filtrirbar und wird
ch gründlichem Waschen in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst und
t Schwefelsäure eingedampft. Die salpetersaure Lösung kann direct
t Schwefelsäure eingedampft oder noch vorher mit Schwefelwasserstoff
ällt werden. Am besten eignet sich aber für die Bleibestimmung
s Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Das
eisulfat scheidet sich vollständig aus und kann leicht abfiltrirt werden.
ter sammt Niederschlag wird mit einer concentrirten Lösung von
petersaurem Ammon befeuchtet und in einem Porzellantiegel verascht
d geglüht.

35) 23,232 *g* Oel mit Schwefelsäure gefällt, lieferten 0,0138 *g* $PbSO_4$
0,0594 % $PbSO_4$.

36) 19,251 *g* Oel, wie in 35) behandelt, lieferten 0,0113 *g* $PbSO_4$
0,0587 %.

37) 15,270 *g* Oel wurden mit Salpetersäure geschüttelt, aus der
sung wurde das Blei als Sulfid gefällt, dieses in Salpetersäure gelöst und
t Schwefelsäure eingedampft. Erhalten 0,0092 *g* $PbSO_4$ = 0,0602 %.

38) 17,78 *g* Oel wurden mit Salpetersäure geschüttelt, direct mit
hwefelsäure eingedampft; schwefelsaures Blei grau gefärbt. Erhalten
)109 *g* $PbSO_4$ = 0,0613 %.

39) 18,421 *g* Oel mit Schwefelwasserstoff gefällt. Erhalten 0,0109 *g*
SO_4 = 0,0592 %.

40) 20,636 *g* Oel, wie in 39) behandelt, lieferten 0,0121 *g* $PbSO_4$
0,0587 %.

Eisen.

Oelsaures Eisen, aus ölsaurem Kali durch Eisenchlorid gefällt, ist rostbraun gefärbt, von teigiger Consistenz und ziemlich leicht zersetzlich. Eine kleine Quantität wurde in Oel gelöst, und da auch bei längerem Erhitzen eine vollständige Klärung nicht eintrat, wurde filtrirt und in dem roth gefärbten Filtrat durch eine Aschenbestimmung der Metallgehalt im Mittel zu 0,0205 % Fe_2O_3 gefunden.

41) 18,438 *g* Oel lieferten 0,0037 *g* Fe_2O_3 = 0,0201 %.

42) 20,637 *g* Oel lieferten 0,0043 *g* Fe_2O_3 = 0,0208 %.

Sowohl die Fällung mit Schwefelammonium als auch das Schütteln mit Salzsäure und mit Salpetersäure gaben damit übereinstimmende Zahlen; das Eisen wurde stets als Hydroxyd durch Fällen mit Ammoniak bestimmt, nachdem vorher mit Salpetersäure gekocht worden war; das Sulfid, das gut filtrirt werden kann, wurde erst in verdünnter Salzsäure gelöst.

43) 19,680 *g* Oel, mit Schwefelammonium gefällt, lieferten 0,0038 *g* Fe_2O_3 = 0,0193 %.

44) 23,879 *g* Oel, wie in 43) behandelt, lieferten 0,0051 *g* Fe_2O_3 = 0,0214 %.

45) 17,496 *g* Oel, mit Salpetersäure geschüttelt, lieferten 0,0035 *g* Fe_2O_3 = 0,0200 %.

46) 17,799 *g* Oel, wie in 45) behandelt, lieferten 0,0034 *g* Fe_2O_3 = 0,0191 %.

47) 24,001 *g* Oel, mit Salzsäure geschüttelt, lieferten 0,0051 *g* Fe_2O_3 = 0,0212 %.

48) 14,940 *g* Oel, wie in 47) behandelt, lieferten 0,0031 *g* Fe_2O_3 = 0,0208 %.

Damit schlossen wir diese Untersuchungen ab. — Hat man nicht nur ein Metall zu berücksichtigen, sondern handelt es sich darum, überhaupt anorganische Basen nachzuweisen, so dürften sich hierzu besonders zwei Methoden eignen, die Veraschung und das Schütteln mit Salpetersäure, ersteres für die qualitative, letzteres für die quantitative Bestimmung der Metalle; im speciellen Fall wird man auch nach einer der anderen Methoden, z. B. auf Blei durch Schütteln mit Schwefelsäure, prüfen. Die Trennung der einzelnen Metalle erfolgt dann nach den allgemeinen Vorschriften der analytischen Chemie.



Beiträge zur Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Arsen- und Kupfergruppe.

Von

Carl von Uslar.[1])

Polstorff und Bülow haben gezeigt,[2]) dass das Quecksilber von Blei, Silber, Wismuth und Kupfer, sowie von Arsen und Antimon in sehr scharfer und bequemer Weise getrennt werden kann, indem man die Sulfide dieser Metalle mit einer Mischung von Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxyd-Lösung behandelt.

Es bleiben dann die Sulfide der ersten vier Metalle völlig ungelöst zurück, während das Quecksilbersulfid mit den Sulfiden des Arsens und des Antimons glatt in Lösung geht. Aus dieser Lösung kann dann das Quecksilbersulfid durch Zusatz von Chlorammonium quantitativ abgeschieden werden, während Arsen und Antimon vollständig in Lösung bleiben. Für die Trennung des Quecksilbers vom Cadmium sowohl, wie vom Zinn erwies sich diese Methode als unbrauchbar. Es wurde bei Anwesenheit von Cadmiumsulfid das Quecksilbersulfid durch die Kaliumsulfid-Kaliumhydroxyd-Mischung nur höchst unvollständig gelöst

---

1) Kaum ist ein Jahr verflossen, seitdem wir den Tod Professor L. von Uslar's zu beklagen hatten, so folgt der Sohn dem Vater in ein frühes Grab. Carl von Uslar ist 1861 zu Göttingen geboren. Hier genoss er auch seine Erziehung. Im Jahre 1889 machte er an der Georgia Augusta sein pharmaceutisches Staatsexamen. Sein Lieblingsfach war die Chemie. Seine Lehrer, von denen er mir am meisten erzählt hat, waren die Herren Polstorff, Victor Meyer, Wallach und Wolffhügel. In der letzten Zeit hatte er angefangen, sich mit physiologisch-chemischen Fragen zu beschäftigen und hier begegneten sich unsere Interessen. Die Errichtung eines gemeinsamen Laboratoriums, längst geplant, war bereits in Angriff genommen, als eine eben so plötzliche als schwere Erkrankung seinem Leben ein Ende machte. Dr. Blachstein.

2) Archiv der Pharm. **229**, 292.

und aus der Lösung des Zinndisulfids und Quecksilbersulfids in der genannten Mischung durch Erwärmen mit Salmiak neben Quecksilbersulfid stets Zinnsulfid in nicht unbedeutender Menge abgeschieden, während gleichzeitig ein Theil des Quecksilbersulfids mit dem Rest des Zinnsulfides in Lösung blieb.

Nachdem sich durch diese Untersuchung herausgestellt hatte, dass die sonst sehr bequeme Abscheidung des Quecksilbers als Sulfid bei Anwesenheit von Cadmium und Zinn nicht ausführbar ist, hat Polstorff versucht, das Quecksilber von den Metallen der Kupfer- und Arsen-Gruppe nach der Methode von H. Rose, also durch Abscheidung als Chlorür mittelst phosphoriger Säure, zu trennen.

H. Rose hat gezeigt,[1] dass das Quecksilber von einzelnen Metallen dieser Gruppen durch phosphorige Säure quantitativ geschieden werden kann, bei Anwesenheit der sämmtlichen hier in Frage kommenden Metalle ist Polstorff[2]) indessen die Trennung bislang nicht gelungen.

Bei den zahlreichen und in mehrfach modificirter Weise angestellten Versuchen wurde zwar das Quecksilberchlorür frei von anderen Metallen zur Abscheidung gebracht, aber stets fielen die Quecksilberbestimmungen um mehrere Procente zu niedrig aus, es wurde also ein Theil des Quecksilbers in der Lösung zurückgehalten. Es hat den Anschein, als ob eines der Metallchloride lösend auf das Quecksilberchlorür einwirke, oder auch vielleicht die völlige Reduction des Quecksilberchlorides verhindere.[3]) Es erschien daher wünschenswerth, das Verhalten eines jeden dieser Metallchloride bei der Fällung des Quecksilbers mit phosphoriger Säure genau zu prüfen. Es erschien dieses um so mehr geboten, als H. Rose die Trennungen nur bei einem Theil der hier in Frage kommenden Metalle quantitativ verfolgt zu haben scheint und weil er bei einzelnen Metallen keine befriedigenden Resultate erhielt.

H. Rose führt (a. a. O.) nur bei der Trennung des Quecksilbers vom Kupfer gut stimmende Resultate an, während beim Wismuth nur 99,28 $^0/_0$ des Quecksilberchlorids erhalten wurden und bei der Trennung von Blei mit dem Quecksilberchlorür auch Bleichlorid zur Abscheidung gelangte. H. Rose sagt dann weiter, dass das Quecksilber mittelst

---

1) Poggendorff's Annalen d. Phys. u. Chemie **110**, 529.
2) Archiv der Pharm. **229**, S. 292.
3) Polstorff a. a. O.

phosphoriger Säure auch vom Cadmium, Antimon und Arsen getrennt werden könne, führt hierfür indessen keine Belege an.

Auf Veranlassung von Professor Polstorff habe ich nun diese Rose'sche Methode eingehend studirt. Es stellte sich hierbei heraus, dass das Quecksilber von allen hier in Frage kommenden Metallen durch Ausfällung als Chlorür mittelst phosphoriger Säure getrennt werden kann mit alleiniger Ausnahme des Zinns.

Bei Anwesenheit von Zinn erfolgt die Abscheidung des Quecksilbers nicht vollständig, da das Zinntetrachlorid, wie durch directe Versuche festgestellt wurde, lösend auf das Quecksilberchlorür einwirkt.

Bei meinen nachstehend beschriebenen Untersuchungen habe ich dieselben Metallverbindungen benutzt, welche Bülow bei seinen Trennungen angewandt hatte und deren Reindarstellung und Prüfung von Bülow in seiner Dissertation [1]) näher beschrieben ist. Nur habe ich vorgezogen, an Stelle des von Bülow benutzten Kupfersulfates ein reines Kupferoxyd anzuwenden.

Zur Abscheidung des Quecksilbers diente eine phosphorige Säure, die in bekannter Weise durch Zerfliessenlassen von Phosphor an der Luft hergestellt war.

Die so dargestellte phosphorige Säure enthält allerdings etwas arsenige Säure, indessen war die Menge derselben, wie directe Versuche ergaben, so gering, dass die Anwesenheit dieser Verunreinigung selbst bei der Trennung des Quecksilbers von Arsen und Antimon keine Störungen veranlassen konnte. Um die phosphorige Säure für die einzelnen Versuche bequemer abmessen zu können, wurde die syrupförmige Säure mit dem vierfachen Gewicht Wasser verdünnt. Von dieser etwa 20procentigen Säure wurden auf je 0,1 *g* eingewogenen Quecksilberchlorides etwa 5 *cc* verwendet. Die Abscheidung des Quecksilberchlorürs wurde bei einer Temperatur von etwa 40° C. bewirkt. Es schien nicht zweckmässig das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur abzuscheiden [2]), da dann ein 10—12 stündiges Stehenlassen erforderlich ist und beim längeren Stehen in der Kälte, auch bei Anwesenheit freier Mineralsäuren, leicht eine Abscheidung von Phosphaten, beziehungsweise Phosphiten, der Metalle der Kupfer-Gruppe erfolgt. Die Trennungen wurden gleichzeitig

[1]) K. Bülow. Beiträge zur Trennung des Quecksilbers von den Metallen der sogenannten Arsen- und Kupfergruppe. Dissertation, Göttingen 1890.

[2]) Wie Rose das gethan.

in salzsaurer und in salpetersaurer Lösung ausgeführt, um festzustellen, ob die Anwesenheit der einen dieser beiden Säuren die Trennung mehr begünstigte als die der anderen.

Die Trennungen in salzsaurer Lösung wurden doppelt ausgeführt, die eine mit geringerem, die andere unter grösserem Zusatz von Salzsäure und bei allen Trennungen wurden annähernd gleiche Flüssigkeitsmengen (150 *cc*) verwendet. Das Quecksilberchlorür wurde nicht direct als solches gewogen, da bei der Abscheidung desselben in der Wärme leicht eine weitere Reduction zu Metall erfolgt. Es zeigte sich, dass diese Reduction zu Metall namentlich leicht bei Anwesenheit grösserer Mengen von Salzsäure stattfindet, während sie bei Anwendung salpetersaurer Lösung nicht beobachtet wurde. Dann erschien es aber auch wünschenswerth, das abgeschiedene Quecksilberchlorür auf seine Reinheit zu prüfen, das heisst festzustellen, ob es ganz frei von Verbindungen des anderen Metalles, von dem es getrennt werden sollte, abgeschieden war. Diese Prüfung konnte ja bei allen Metallen mit Ausnahme des Cadmiums und Zinns leicht und ohne Verlust nach der von Polstorff und Bülow ausgearbeiteten Methode ausgeführt werden.

Um bei der Besprechung der einzelnen Trennungen unnöthige Wiederholungen zu vermeiden, möchte ich das eingeschlagene Verfahren hier darlegen:

Die mit den bei den einzelnen Versuchen angegebenen Säuremengen versetzte Lösung der Metallverbindungen wurde auf 150 *cc* verdünnt, auf etwa 40—45 ° C. erwärmt und nun die phosphorige Säure zugefügt. Bei möglichst gleich bleibender Temperatur liess man dann unter öfterem Umrühren 5—6 Stunden stehen. Hierauf wurde der Niederschlag gesammelt und mit stark verdünnter Salzsäure, beziehungsweise Salpetersäure, vollständig ausgewaschen. Das Filtrat wurde zur Nachprüfung mit einigen Cubikcentimetern der Lösung von phosphoriger Säure versetzt und einige Stunden bei einer Temperatur von etwa 40 ° C. stehen gelassen. Erfolgte hierbei eine erneute Ausscheidung, so wurde dieselbe gesammelt, gut ausgewaschen und mit dem ersten Niederschlage vereinigt. Aus dem Filtrat wurde das betreffende Metall dann in entsprechender, bei den einzelnen Versuchen anzugebender Weise abgeschieden und zur Wägung gebracht. Das Filter, beziehungsweise die beiden Filter, mit dem Quecksilberchlorür-Niederschlag brachte ich in ein Becherglas, versetzte mit Kaliumchlorat (0,5 *g*) und Salzsäure (25 *cc* von 25 % Gehalt), liess zunächst einige Stunden in der Kälte stehen

ıd erwärmte dann nach Zusatz von etwas Wasser auf dem Wasserbade, s der Chlorgeruch vollständig verschwunden war. Darauf wurde filtrirt, e Filterreste sorgfältig mit heissem, Salzsäure enthaltendem Wasser auswaschen und das auf dem Wasserbade erwärmte Filtrat mit Schwefelisserstoff gefällt. Der Niederschlag wurde gesammelt, von dem durchcherten Filter mit heissem, Kaliumsulfid enthaltendem Wasser in das cherglas zurückgespritzt und mit der Mischung von Kaliumsulfid- und liumhydroxyd-Lösung digerirt. Blieb hierbei ein geringer Rückstand was nur bei der Trennung des Quecksilbers von Wismuth und Blei r Fall war — so wurde derselbe gesammelt und mit der Hauptenge des betreffenden Metalles vereinigt. Aus der Lösung wurde das ıecksilber durch Erwärmen mit Salmiak als Sulfid abgeschieden, das lfid wieder in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, die völlig chlorie Lösung unter genauem Einhalten der von Polstorff und Bülow a. O. S. 294) vorgeschriebenen Bedingungen mit Schwefelwasserstoff fällt, das Quecksilbersulfid auf gewogenem Filter gesammelt und bis r Gewichtsconstanz getrocknet. Nach beendeter Wägung überzeugte ı mich jedesmal von der Reinheit des Quecksilbersulfids, indem ich das lter mit dem Niederschlage im gewogenen Porzellan-Tiegel veraschte.

Die von mir ausgeführten Untersuchungen hatten, wie oben berkt, in erster Linie den Zweck, eine Methode zu ermitteln, welche stattet, das Quecksilber von den Metallen der Arsen- und Kupferuppe zu trennen, wenn sämmtliche häufiger vorkommenden Metalle eser Gruppe vorhanden sind. Da nun die Salze verschiedener dieser etalle nur bei Anwesenheit grösserer Mengen freier Säure in Wasser ne Zersetzung löslich sind, so war es nothwendig, bei den Trennungen emlich stark saure Lösungen anzuwenden. Ueber den Einfluss grösserer engen freier Säuren bei der Fällung des Quecksilbers als Chlorür ırch phosphorige Säure liegen bislang aber keine Angaben vor.

H. Rose (a. a. O.) berichtet nur, dass bei der Fällung des Queckberchlorürs in saurer Lösung operirt werden müsste, da sonst das ıecksilberchlorür sich sehr schlecht absetze, macht aber keine Angaben ıer die Mengen der Säure, welche bei den Fällungen zugesetzt wurden. den Lehrbüchern der quantitativen Analyse von Fresenius und n Finkener findet sich nur kurz die Angabe, dass bei Anwesenheit n Salpetersäure stark zu verdünnen sei.

Es erschien deshalb von Interesse zunächst festzustellen, ob die illung des Quecksilberchlorürs nach Rose's Methode durch die An-

wesenheit grösserer Mengen Salzsäure oder Salpetersäure gestört wird und wurden deshalb die folgenden Versuche angestellt.

a. Angewandt 15 *cc* Salzsäure und eben so viel phosphorige Säure. Die Flüssigkeit wurde während 4 Stunden in der Wärme stehen gelassen (40°). Das Quecksilberchlorür war nach dieser Zeit vollständig ausgefällt; die Graufärbung des Chlorürs liess auf eine theilweise Reduction zu Metall schliessen.

b. Angewandt 20 *cc* Salpetersäure (von 25 %). Die Flüssigkeit wurde 4 Stunden bei 40° digerirt. Das Chlorür hatte sich schneeweiss abgeschieden, eine Reduction zu Metall war nicht zu erkennen.

Bei beiden Versuchen wurde das vorhin angegebene Verfahren eingeschlagen und das Quecksilber als Sulfid bestimmt.

Es hat sich nun hier, wie auch bei den späteren Trennungen, gezeigt, dass in salpetersaurer Lösung eine Reduction zu Metall nicht eintritt, während in salzsaurer Lösung häufig, besonders aber bei Zusatz grösserer Mengen Säure die Reduction bis zum Metall geht. Es empfiehlt sich deshalb, die Trennungen, wenn irgend möglich, in salpetersaurer Lösung vorzunehmen, umsomehr, da bei der Reduction zu Metall ein Verflüchtigen als solches wohl möglich ist.

Resultate:

a. Angewandt 0,4185 *g* $HgCl_2$, gefunden 0,3583 *g* HgS entspr. 0,41853 *g* $HgCl_2$ = 100,002 % $HgCl_2$.

b. Angewandt 0,3056 *g* $HgCl_2$, gefunden 0,262 *g* HgS entspr. 0,3060 *g* $HgCl_2$ = 100,13 % $HgCl_2$.

Trennung des Quecksilbers vom Kupfer.

Bei sämmtlichen Versuchen wurde das Kupfer als Oxyd abgewogen. Um ein reines Kupferoxyd zu erhalten, wurde eine heisse Lösung von ganz reinem Kupfersulfat in siedende, in einer grossen Platinschale befindliche Sodalösung, die im starken Ueberschuss angewandt wurde, eingegossen. Der Niederschlag wurde in der Platinschale bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction ausgewaschen, getrocknet und schwach durchgeglüht.

Dann wurde der Niederschlag, um die noch vorhandenen Spuren von basischem Sulfat zu zersetzen, in der Platinschale mit Sodalösung längere Zeit erhitzt, völlig ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht. Das Kupferoxyd erwies sich jetzt als ganz rein.

Durch Analyse wurde die Reinheit bestätigt.

I. 0,1496 *g* Kupferoxyd wurden abgewogen, in 10 *cc* Salzsäure gelöst mit 150 *cc* Wasser verdünnt. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und das ausgefällte Schwefelkupfer in bekannter Weise als Kupfersulfür gewogen. Erhalten 0,1495 *g* Cu_2S, entspr. 0,1495 *g* CuO = 99,93 % CuO.

II. Angewandt 0,2152 *g* CuO, erhalten 0,2151 *g* Cu_2S, entspr. 0,2151 *g* CuO = 99,95 % CuO.

Bevor ich jedoch zur Trennung des Quecksilbers vom Kupfer schritt, überzeugte ich mich durch einige qualitative Versuche davon, dass durch phosphorige Säure während 8 Stunden bei einer Temperatur von 40° C. keine Abscheidung von Kupferphosphat, beziehungsweise von Kupferphosphit, erfolgt.

Zu diesem Zweck wurde etwa 1,0 *g* Kupferoxyd in 10 *cc* Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 *cc* aufgefüllt.

Von dieser Lösung wurden je 20 *cc* in verschiedene Kölbchen gefüllt.

Probe 1 wurde mit 10 *cc* Salzsäure versetzt, sodann 10 *cc* phosphorige Säure hinzugefügt, schliesslich noch 5 Tropfen Phosphorsäure zu der auf 150 *cc* Flüssigkeit verdünnten Lösung gesetzt.

Probe 2. 20 *cc* Salzsäure, sonst wie 1.

Probe 3. 30 *cc* Salzsäure, sonst wie 1.

Probe 4. 15 *cc* Salpetersäure, sonst wie 1.

Probe 5. 25 *cc* Salpetersäure, sonst wie 1.

Sämmtliche Proben zeigten keine Abscheidung von Phosphat, beziehungsweise Phosphit.

Es war somit erwiesen, dass unter den gegebenen Bedingungen kein Kupferphosphat, beziehungsweise Phosphit, abgeschieden und somit dem Quecksilberchlorür beigemengt wird.

Es wurden hierauf folgende Trennungen ausgeführt:

Versuch I. unter Zusatz von 15 *cc* HCl (von 25 %).

Versuch II. unter Zusatz von 30 *cc* HCl (von 25 %).

Versuch III. unter Zusatz von 25 *cc* HNO_3 (von 25 %).

Nach fünf- bis sechsstündigem Digeriren bei circa 40° wurde das Quecksilberchlorür abfiltrirt und das Filtrat nochmals mit phosphoriger Säure versetzt. Es erfolgte keine weitere Ausscheidung.

Bei Versuch I und III zeigte das Quecksilberchlorür eine rein weisse Farbe, bei Versuch II war es deutlich grau gefärbt, es war hier also offenbar eine theilweise Reduction zu Metall erfolgt. Die Niederschläge, nach der auf Seite 394 beschriebenen Methode auf einen Gehalt

wesenheit grösserer Mengen Salzsäure oder Salpetersäure gestört wird und wurden deshalb die folgenden Versuche angestellt.

a. Angewandt 15 *cc* Salzsäure und eben so viel phosphorige Säure. Die Flüssigkeit wurde während 4 Stunden in der Wärme stehen gelassen (40°). Das Quecksilberchlorür war nach dieser Zeit vollständig ausgefällt; die Graufärbung des Chlorürs liess auf eine theilweise Reduction zu Metall schliessen.

b. Angewandt 20 *cc* Salpetersäure (von 25 %). Die Flüssigkeit wurde 4 Stunden bei 40° digerirt. Das Chlorür hatte sich schneeweiss abgeschieden, eine Reduction zu Metall war nicht zu erkennen.

Bei beiden Versuchen wurde das vorhin angegebene Verfahren eingeschlagen und das Quecksilber als Sulfid bestimmt.

Es hat sich nun hier, wie auch bei den späteren Trennungen, gezeigt, dass in salpetersaurer Lösung eine Reduction zu Metall nicht eintritt, während in salzsaurer Lösung häufig, besonders aber bei Zusatz grösserer Mengen Säure die Reduction bis zum Metall geht. Es empfiehlt sich deshalb, die Trennungen, wenn irgend möglich, in salpetersaurer Lösung vorzunehmen, umsomehr, da bei der Reduction zu Metall ein Verflüchtigen als solches wohl möglich ist.

Resultate:

a. Angewandt 0,4185 *g* $HgCl_2$, gefunden 0,3583 *g* HgS entspr. 0,41853 *g* $HgCl_2$ = 100,002 % $HgCl_2$.

b. Angewandt 0,3056 *g* $HgCl_2$, gefunden 0,262 *g* HgS entspr. 0,3060 *g* $HgCl_2$ = 100,13 % $HgCl_2$.

Trennung des Quecksilbers vom Kupfer.

Bei sämmtlichen Versuchen wurde das Kupfer als Oxyd abgewogen. Um ein reines Kupferoxyd zu erhalten, wurde eine heisse Lösung von ganz reinem Kupfersulfat in siedende, in einer grossen Platinschale befindliche Sodalösung, die im starken Ueberschuss angewandt wurde, eingegossen. Der Niederschlag wurde in der Platinschale bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction ausgewaschen, getrocknet und schwach durchgeglüht.

Dann wurde der Niederschlag, um die noch vorhandenen Spuren von basischem Sulfat zu zersetzen, in der Platinschale mit Sodalösung längere Zeit erhitzt, völlig ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht. Das Kupferoxyd erwies sich jetzt als ganz rein.

Durch Analyse wurde die Reinheit bestätigt.

I. 0,1496 *g* Kupferoxyd wurden abgewogen, in 10 *cc* Salzsäure gelöst mit 150 *cc* Wasser verdünnt. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und das ausgefällte Schwefelkupfer in bekannter Weise als Kupfersulfür gewogen. Erhalten 0,1495 *g* Cu_2S, entspr. 0,1495 *g* CuO = 99,93 % CuO.

II. Angewandt 0,2152 *g* CuO, erhalten 0,2151 *g* Cu_2S, entspr. 0,2151 *g* CuO = 99,95 % CuO.

Bevor ich jedoch zur Trennung des Quecksilbers vom Kupfer schritt, überzeugte ich mich durch einige qualitative Versuche davon, dass durch phosphorige Säure während 8 Stunden bei einer Temperatur von 40° C. keine Abscheidung von Kupferphosphat, beziehungsweise von Kupferphosphit, erfolgt.

Zu diesem Zweck wurde etwa 1,0 *g* Kupferoxyd in 10 *cc* Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 *cc* aufgefüllt.

Von dieser Lösung wurden je 20 *cc* in verschiedene Kölbchen gefüllt.

Probe 1 wurde mit 10 *cc* Salzsäure versetzt, sodann 10 *cc* phosphorige Säure hinzugefügt, schliesslich noch 5 Tropfen Phosphorsäure zu der auf 150 *cc* Flüssigkeit verdünnten Lösung gesetzt.

Probe 2. 20 *cc* Salzsäure, sonst wie 1.

Probe 3. 30 *cc* Salzsäure, sonst wie 1.

Probe 4. 15 *cc* Salpetersäure, sonst wie 1.

Probe 5. 25 *cc* Salpetersäure, sonst wie 1.

Sämmtliche Proben zeigten keine Abscheidung von Phosphat, beziehungsweise Phosphit.

Es war somit erwiesen, dass unter den gegebenen Bedingungen kein Kupferphosphat, beziehungsweise Phosphit, abgeschieden und somit dem Quecksilberchlorür beigemengt wird.

Es wurden hierauf folgende Trennungen ausgeführt:

Versuch I. unter Zusatz von 15 *cc* HCl (von 25 %).

Versuch II. unter Zusatz von 30 *cc* HCl (von 25 %).

Versuch III. unter Zusatz von 25 *cc* HNO_3 (von 25 %).

Nach fünf- bis sechsstündigem Digeriren bei circa 40° wurde das Quecksilberchlorür abfiltrirt und das Filtrat nochmals mit phosphoriger Säure versetzt. Es erfolgte keine weitere Ausscheidung.

Bei Versuch I und III zeigte das Quecksilberchlorür eine rein weisse Farbe, bei Versuch II war es deutlich grau gefärbt, es war hier also offenbar eine theilweise Reduction zu Metall erfolgt. Die Niederschläge, nach der auf Seite 394 beschriebenen Methode auf einen Gehalt

an Kupfer-Verbindungen geprüft, erwiesen sich bei allen drei Versuchen als rein.

Aus den Filtraten wurde das Kupfer als Sulfid abgeschieden und als Sulfür gewogen.

Die Versuche lieferten folgende Resultate:

I. Angewandt 0,2120 *g* $HgCl_2$ und 0,2091 *g* CuO.

Erhalten 0,1812 *g* HgS, entspr. 0,21166 *g* $HgCl_2$ = 99,84 % $HgCl_2$ und 0,2094 *g* Cu_2S, entspr. 0,2094 *g* CuO = 100,1 % CuO.

II. Angewandt 0,2702 *g* $HgCl_2$ und 0,4652 *g* CuO.

Erhalten 0,2308 *g* HgS, entspr. 0,2696 *g* $HgCl_2$ = 99,78 % $HgCl_2$ und 0,4660 *g* Cu_2S, entspr. 0,4660 *g* CuO = 100,17 % CuO.

III. Angewandt 0,1710 *g* $HgCl_2$ und 0,1896 *g* CuO.

Erhalten 0,1464 *g* HgS, entspr. 0,17087 *g* $HgCl_2$ = 99,93 % $HgCl_2$ und 0,1900 *g* Cu_2S, entspr. 0,1900 *g* CuO = 100,15 % CuO.

Diese Bestimmungen zeigen, dass die Trennung des Quecksilbers vom Kupfer durch phosphorige Säure, sowohl bei Anwesenheit von Salzsäure, wie von Salpetersäure, glatt gelingt.

Trennung des Quecksilbers vom Cadmium.

Das Cadmium wurde als Oxyd abgewogen.

Vor dem Abwägen glühte ich das Cadmiumoxyd einmal durch und liess es im Exsiccator erkalten. Wie bei der Trennung des Kupfers wurde auch hier in salzsaurer, sowie salpetersaurer Lösung gearbeitet, und zwar bei:

Versuch I. unter Zusatz von 15 *cc* HCl (von 25 %).

Versuch II. unter Zusatz von 30 *cc* HCl (von 25 %).

Versuch III. unter Zusatz von 25 *cc* HNO_3 (von 25 %).

Bei der Trennung des Quecksilbers von Cadmium war eine Prüfung des abgeschiedenen Quecksilberchlorürs auf einen Gehalt an mitgerissenen Cadmiumverbindungen nach der Kaliumsulfid-Kaliumhydroxyd-Methode ausgeschlossen, da, wie die Versuche von Bülow (a. a. O.) erwiesen haben, diese Methode eine glatte Trennung der beiden Metalle nicht gestattet.

Es wurde daher das Quecksilberchlorür durch Digeriren mit Salzsäure und Kaliumchlorat in das Chlorid übergeführt und die Lösung des letzteren, nachdem durch Erwärmen das freie Chlor vollständig vertrieben war, direct mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Bei der Nachprüfung des gewogenen Quecksilbersulfid-Niederschlages ırch Erhitzen im Porzellantiegel zeigte sich aber, dass derselbe völlig ıchtig war, Cadmium-Verbindungen demnach nicht enthielt.

Bei Versuch I wurde eine verlängerte neunstündige Digestionszeit ıgewandt, bei Versuch II und III wie sonst 5 Stunden digerirt.

Die Nachprüfung der Filtrate mit phosphoriger Säure, sowie die esultate der Quecksilberbestimmungen zeigten, dass eine fünfstündige igestionsdauer ausreichte, um das Qecksilberchlorür vollständig auszuheiden.

Bei Versuch I und III erschien das Quecksilberchlorür rein weiss, i Versuch II dagegen grau gefärbt. Auch hier hatte demnach (vergleiche ite 397) die Anwesenheit grösserer Mengen von Salzsäure (circa 5 %) ne theilweise Reduction des Quecksilberchlorürs zu Metall bewirkt.

Aus der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Lösung wurde das Cadium zunächst als Sulfid gefällt, das Sulfid in Salzsäure unter Zusatz ner geringen Menge Kaliumchlorats gelöst und aus der Lösung das ıdmium durch Natriumcarbonat bei Siedehitze, unter Vermeidung eines össeren Ueberschusses des Fällungsmittels als Carbonat gefällt. Man elt die Flüssigkeit sodann noch längere Zeit im Sieden, filtrirte noch iss ab, wusch mit siedendem Wasser aus, trocknete den Niederschlag ıd brachte den getrockneten Niederschlag, indem man ihn möglichst m Filter abrieb, auf Glanzpapier. Die dem Filter noch anhaftenden este des Niederschlages wurden sodann in heisser verdünnter Salpeterure gelöst, die Lösung im gewogenen Porzellantiegel auf dem Wasserıde zur Trockne verdampft und gelinde geglüht. Nach dem Erkalten ırde die Hauptmenge des Niederschlages mit dem Rückstand vereinigt ıd anfangs gelinde, dann kräftig bis zum constanten Gewicht geglüht.

Bei diesen Bestimmungen wurden folgende Werthe erhalten:

I. Angewandt 0,1800 *g* $HgCl_2$ und 0,3314 *g* CdO.

Gefunden 0,1540 *g* HgS, entspr. 0,1799 *g* $HgCl_2$ = 99,94 % $HgCl_2$ ıd 0,3320 *g* CdO = 100,18 % CdO.

II. Angewandt 0,1985 *g* $HgCl_2$ und 0,2276 *g* CdO.

Gefunden 0,1693 *g* HgS, entspr. 0,1979 *g* $HgCl_2$ = 99,70 % $HgCl_2$ ıd 0,2278 *g* CdO = 100,08 % CdO.

III. Angewandt 0,4058 *g* $HgCl_2$ und 0,1854 *g* CdO.

Gefunden 0,3470 *g* HgS, entspr. 0,4053 *g* $HgCl_2$ = 99,87 % $HgCl_2$ ıd 0,1858 *g* CdO = 100,22 % CdO.

Diese Analysen zeigen, dass das Quecksilber auch vom Cadmium, sowohl bei Anwesenheit von Salzsäure wie von Salpetersäure, durch phosphorige Säure vollständig geschieden werden kann.

Trennung des Quecksilbers vom Wismuth.

Das Wismuth wurde stets als Oxyd abgewogen.

Vor dem Abwägen wurde dasselbe, um es von aller Feuchtigkeit zu befreien, einmal durchgeglüht und im Exsiccator erkalten gelassen.

Die Trennungen wurden wie bei den anderen Metallen, sowohl in salzsaurer, wie in salpetersaurer Lösung vorgenommen.

Es hat sich hierbei jedoch die Thatsache herausgestellt, dass die Trennung in salpetersaurer Lösung 1—2 % zu niedrige Werthe lieferte. Die ausgeführten Analysen werden weiter unten angeführt.

Um eine Abscheidung von basischem Wismuthchlorid möglichst zu vermeiden, wurde von vorn herein eine etwas grössere Menge Säure verwandt.

Die Versuche wurden ausgeführt:

I. unter Zusatz von 20 *cc* HCl,
II. unter Zusatz von 25 *cc* HCl.
III. unter Zusatz von 30 *cc* HCl.

Das Wismuthoxyd, sowie das Quecksilberchlorid, wurden zunächst unter Zusatz der entsprechenden Menge Salzsäure gelöst, sodann vorsichtig mit heissem Wasser auf 150 *cc* verdünnt, nach dem Erkalten die phosphorige Säure zugesetzt und nun auf die angegebene Weise digerirt.

Der gebildete Niederschlag wurde abfiltrirt, mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser (30 *cc* Salzsäure auf 250 *cc* Wasser) ausgewaschen, bis keine Reaction auf Wismuth mehr eintrat, und die Flüssigkeit nochmals mit phosphoriger Säure versetzt und digerirt. Es entstand nach längerm Stehen noch ein geringer Niederschlag.

Die beiden Niederschläge wurden vereinigt, oxydirt und nach der vorher angegebenen Methode weiter behandelt. Bei der Behandlung mit Kaliumsulfid-Kaliumhydroxyd blieb ein geringer braunschwarzer Niederschlag von Wismuthsulfid ungelöst zurück. Derselbe wurde nachher mit der Hauptmenge des Wismuthsulfids vereinigt.

Das Filtrat, welches das Wismuth enthält, wurde zunächst mit Schwefelwasserstoff gefällt und das abgeschiedene Wismuthsulfid durch Digeriren mit Kaliumsulfid-Kaliumhydroxyd-Mischung auf einen Gehalt

an Quecksilbersulfid geprüft. Letzteres war indessen in keinem der Niederschläge vorhanden.

Die Wismuthsulfid-Niederschläge wurden in ein Becherglas gegeben und so lange mit heisser concentrirter Salpetersäure behandelt, bis die Filterreste rein weiss erschienen; sodann mit heissem Wasser verdünnt, von den Filterresten abfiltrirt, mit heisser verdünnter Salpetersäure nachgewaschen, bis keine Schwärzung der Filterreste beim Versetzen mit Schwefelwasserstoffwasser mehr stattfand.

Hierauf wurde das Filtrat auf ein möglichst geringes Volumen eingedampft, nach dem Verjagen der Salpetersäure mit heissem Wasser etwas verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt, und das Wismuth mit einer Mischung von Ammoniumhydroxyd und Ammoniumcarbonat zu gleichen Theilen bei Siedhitze völlig ausgefällt, wobei ein grösserer Ueberschuss des Fällungsmittels vermieden wurde, da dieser bekanntlich lösend auf Wismuthcarbonat einwirken kann. Den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag brachte man auf Glanzpapier, die dem Filter anhaftenden Reste von Wismuthcarbonat löste man in concentrirter Salpetersäure, brachte die Lösung im gewogenen Porzellantiegel zur Trockne und glühte gelinde. Hierauf liess man erkalten, fügte den Hauptniederschlag hinzu und glühte so lange, bis das Gewicht constant blieb.

Bei Versuch I und II zeigte das Quecksilberchlorür keine Graufärbung, bei Versuch III wurde dagegen eine sehr weitgehende Reduction zu Metall beobachtet. Wahrscheinlich haben sich bei diesem Versuche auch kleine Mengen des Metalles mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, denn bei diesem Versuche III fiel die Quecksilber-Bestimmung um fast $^1/_2$ % zu niedrig aus.

I. Angewandt 0,2740 *g* $HgCl_2$ und 0,2490 *g* Bi_2O_3. Gefunden 0,2344 *g* HgS, entspr. 0,2738 *g* $HgCl_2$ = 99,93 % $HgCl_2$ und 0,2486 *g* Bi_2O_3 = 99,83 % Bi_2O_3.

II. Angewandt 0,1930 *g* $HgCl_2$ und 0,1880 *g* Bi_2O_3. Gefunden 0,1650 *g* HgS, entspr. 0,1927 *g* $HgCl_2$ = 99,84 % $HgCl_2$ und 0,1887 *g* Bi_2O_3 = 100,37 % Bi_2O_3.

III. Angewandt 0,2300 *g* $HgCl_2$ und 0,2588 *g* Bi_2O_3. Gefunden 0,1960 *g* HgS, entspr. 0,22895 *g* $HgCl_2$ = 99,55 % $HgCl_2$ und 0.2586 *g* Bi_2O_3 = 99,92 % Bi_2O_3.

Wurde bei den Trennungen Salpetersäure zugesetzt, so fielen die Quecksilber-Bestimmungen stets um 1—2 % zu niedrig aus; es scheint

deshalb nicht angebracht, wenn Wismuth zugegen ist, die Bestimmungen in salpetersaurer Lösung auszuführen.

Bei zwei Versuchen wurden je 25 *cc* Salpetersäure angewandt:

IV. Angewandt 0,3690 *g* $HgCl_2$, erhalten 0,3120 *g* HgS, entspr. 0,3644 *g* $HgCl_2$ = 98,75 % $HgCl_2$.

V. Angewandt 0,2710 *g* $HgCl_2$, erhalten 0,2276 *g* HgS, entspr. 0,2658 *g* $HgCl_2$ = 98,08 % $HgCl_2$.

Bei anderen in vielfach modificirter Weise angestellten Versuchen ergab sich ein ähnliches Resultat.

Es hat sich also ergeben, dass bei Anwesenheit von Wismuth das Quecksilberchlorid in salpetersaurer Lösung durch phosphorige Säure nicht vollständig gefällt wird. Beim Arbeiten mit salzsaurer Lösung ist die Abscheidung eine vollständige, aber es werden geringe Mengen von Wismuthverbindungen mitgefällt.

Trennung des Quecksilbers vom Blei.

Während bei dem Wismuth ein Arbeiten in salzsaurer Lösung nöthig war, ist bei dem Blei die Fällung in salpetersaurer Lösung vorzuziehen. Beim Arbeiten in salzsaurer Lösung scheint es sich kaum vermeiden zu lassen, dass etwas Bleichlorid mitgefällt wird, welches dann auch beim längeren Auswaschen mit heissem Wasser nicht wieder völlig in Lösung geht. Es ist daher immer eine Reinigung des abgeschiedenen Quecksilberchlorürs nach der Kaliumsulfid-Kaliumhydroxyd-Methode erforderlich.

Ist die Fällung in salzsaurer Lösung ausgeführt, so muss die vom Quecksilberchlorür abfiltrirte Flüssigkeit zunächst mit Ammoniak neutralisirt und mit Salpetersäure angesäuert werden, bevor das Blei als Sulfid gefällt wird, da bekanntlich die Abscheidung des Bleies durch Schwefelwasserstoff bei Anwesenheit grösserer Mengen von Salzsäure keine vollständige ist.

Beim directen Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark salzsaure Lösung schied sich ausserdem das Blei nicht als schwarzes Sulfid ab, sondern es entstand ein gelblich rother Niederschlag, der sich sehr schlecht absetzte. Wahrscheinlich lagen hier Verbindungen des Bleisulfids mit Bleichlorid vor, wie sie Rimsch[1]) zuerst beobachtet hat.

[1]) Journal f. prakt. Chem. **13**, 130.

Das Blei wurde als Nitrat abgewogen. Bleinitrat und Quecksilberchlorid wurden in heissem Wasser gelöst, die Lösung auf 150 *cc* aufgefüllt, nun erst Salzsäure zugesetzt und weiter verfahren, wie oben beschrieben.

Die Versuchsbedingungen waren bei:

Versuch I 15 *cc* Salzsäure,
Versuch II 25 *cc* Salzsäure,
Versuch III 25 *cc* Salpetersäure.

Die Dauer der Digestion betrug 4 Stunden, bei nochmaligem Versetzen mit phosphoriger Säure entstand bei Versuch I und II noch ein geringer Niederschlag. Bei diesen beiden Versuchen zeigte das Quecksilberchlorür eine graue Farbe, es war also eine theilweise Reduction zu Metall erfolgt. Bei Versuch III (salpetersaure Lösung) erschien der Niederschlag rein weiss.

Die Quecksilberchlorür-Niederschläge I und II wurden, wie schon angegeben, zuerst mit heissem Wasser, sodann nochmals mit salzsäurehaltigem gut ausgewaschen.

Bei I und II wurde bei dem nachherigen Behandeln des Quecksilbersulfids mit Kaliumsulfid und Kaliumhydroxyd ein kleiner Rückstand bemerkt. Derselbe wurde mit dem Hauptniederschlag des Bleis vereinigt und weiter behandelt wie unten folgt.

Die von den Quecksilberchlorür-Niederschlägen abfiltrirten Flüssigkeiten wurden zur Fällung des Bleis mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Bei Versuch I und II wurde vor der Fällung des Bleis die freie Salzsäure mit Ammoniak neutralisirt und die Flüssigkeit dann mit Salpetersäure angesäuert.

Dieser Niederschlag, sowie der beim Behandeln mit Kaliumsulfid und Kaliumhydroxyd gebliebene Niederschlag wurden vereinigt und getrocknet. Das Bleisulfid wurde, um in Sulfat übergeführt zu werden, in eine Porzellanschale gebracht, das Filter im Porzellantiegel verascht, die Asche mit dem Niederschlage vereinigt, beide mit concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure übergossen und, nachdem die Salpetersäure auf dem Wasserbade möglichst abgeraucht war, bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schwefelsäure auf einen Gehalt von 3—4 % verdünnt, aufgekocht, der Niederschlag zunächst mit verdünnter Schwefelsäure (3—4 %), dann mit Alkohol ausgewaschen und das Bleisulfat nach Veraschen des Filters

im Porzellantiegel und Behandeln der Asche mit Salpetersäure und Schwefelsäure gewogen.

Bei diesen Bestimmungen wurden folgende Resultate erhalten:

I. Angewandt 0,3883 *g* $HgCl_2$ und 0,1852 *g* $Pb(NO_3)_2$. Gefunden 0,3319 *g* HgS, entspr. 0,3876 *g* $HgCl_2$ = 99,71 % $HgCl_2$ und 0,1700 *g* $PbSO_4$, entspr. 0,1857 *g* $Pb(NO_3)_2$ = 100,26 % $Pb(NO_3)_2$.

II. Angewandt 0,1846 *g* $HgCl_2$ und 0,1876 *g* $Pb(NO_3)_2$. Gefunden 0,1576 *g* HgS, entspr. 0,18409 *g* $HgCl_2$ = 99,73 % $HgCl_2$ und 0,1718 *g* $PbSO_4$, entspr. 0,18767 *g* $Pb(NO_3)_2$ = 100,04 % $Pb(NO_3)_2$.

III. Angewandt 0,3066 *g* $HgCl_2$ und 0,3507 *g* $Pb(NO_3)_2$. Gefunden 0,2622 *g* HgS, entspr. 0,3062 *g* $HgCl_2$ = 99,89 % $HgCl_2$ und 0,3212 *g* $PbSO_4$, entspr. 0,3509 *g* $Pb(NO_3)_2$ = 100,2 % $Pb(NO_3)_2$.

Es verlief also die Trennung des Quecksilbers vom Blei bei Abwesenheit von Salpetersäure glatt; bei Anwesenheit von Salzsäure war die Abscheidung des Quecksilberchlorürs zwar auch eine vollständige, indessen wurden geringe Mengen von Bleichlorid mit ausgeschieden

Trennung des Quecksilbers vom Arsen.

Das Arsen wurde bei allen Versuchen als Trioxyd abgewogen. Wie bei den Metallen der Kupfergruppe wurden beim Arsen auch zwei Versuche in salzsaurer und einer in salpetersaurer Lösung vorgenommen.

Versuch I unter Zusatz von 20 *cc* Salzsäure.

Versuch II unter Zusatz von 30 *cc* Salzsäure.

Versuch III unter Zusatz von 25 *cc* Salpetersäure.

Das Arsentrioxyd wurde durch Salpetersäure oxydirt, die Lösung auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft und so alle Salpetersäure verjagt. Man fügte nun das Quecksilberchlorid und die vorgeschriebene Menge Säure hinzu und arbeitete genau so wie bei der Trennung der Metalle der Kupfergruppe.

Bei den Versuchen I und III zeigte das abgeschiedene Quecksilberchlorür eine rein weisse Färbung, während bei dem Versuche II eine graue Färbung auf theilweise Reduction zu Metall deutete.

Die Niederschläge waren, wie die weitere Prüfung ergab, frei von Arsenverbindungen.

Das im Filtrat enthaltene Arsen wurde zunächst mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach völliger Sättigung wurde die Flüssigkeit 24 Stunden in der Wärme stehen gelassen, der Niederschlag gesammelt, in das Filtrat nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und nach längerem

Stehen das noch ausgefallene Arsensulfid mit dem Hauptniederschlag vereinigt.

Nach Durchstossen des Filters wurde der Niederschlag mit siedendem Wasser, dem einige Cubikcentimeter Kaliumsulfid- und Kuliumhydroxyd-Mischung zugesetzt waren, in ein Becherglas gespritzt und nun noch mit etwa 20 *cc* obiger Mischung digerirt bis alles in Lösung gegangen war. Die Flüssigkeit wurde sodann mit Wasser verdünnt, aufgekocht und mit Ammoniumchlorid versetzt. Da keine Abscheidung von Quecksilbersulfid erfolgte, so wurde aus der klaren Flüssigkeit das Arsen durch Ansäuren mit Salzsäure als Arsenpentasulfid gefällt. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wurde sodann in heissem Schwefelammonium gelöst, die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Zersetzung des Schwefelammoniums erwärmt und das in Krusten abgeschiedene Arsensulfid mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt.

Der abgeschiedene Schwefel wurde durch Filtration beseitigt, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und durch ammoniakalische Magnesiumchlorid-Lösung das Arsen als Magnesiumammonium-Arseniat gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde nach 24stündigem Stehen abfiltrirt, zur weiteren Reinigung wieder in Salzsäure gelöst und nochmals durch concentrirtes Ammoniak gefällt.

Das Magnesiumammoniumarseniat wurde in Magnesiumpyroarseniat übergeführt[1]) und gewogen.

Das Ergebniss der Analysen war folgendes:

I. Angewandt 0,1802 *g* $HgCl_2$ und 0,1418 *g* As_2O_3. Gefunden 0,1545 *g* HgS, entspr. 0,18047 *g* $HgCl_2$ = 100, 15 % $HgCl_2$ und 0,2215 *g* $Mg_2As_2O_7$, entspr. 0,1415 *g* As_2O_3 = 99,79 % As_2O_3.

II. Angewandt 0,2668 *g* $HgCl_2$ und 0,1743 *g* As_2O_3. Gefunden 0,228 *g* HgS, entspr. 0,2664 *g* $HgCl_2$ = 99,85 % $HgCl_2$ und 0,2722 *g* $Mg_2As_2O_7$, entspr. 0,1739 *g* As_2O_3 = 99,78 % As_2O_3.

III. Angewandt 0,1558 *g* $HgCl_2$ und 0,1581 *g* As_2O_3. Gefunden 0,1331 *g* HgS, entspr. 0,1555 *g* $HgCl_2$ = 99,81 % $HgCl_2$ und 0,2471 *g* $Mg_2As_2O_7$, entspr. 0,15783 *g* As_2O_3 = 99,83 % As_2O_3.

Die vorstehenden Analysen liefern also den Beweis, dass eine Trennung des Quecksilbers von dem Arsen recht gut gelingt.

[1]) Vergl. Polstorff und Bülow a. a. O.

Trennung des Quecksilbers vom Antimon.

Auch hier wurden drei Versuche ausgeführt, und zwar zwei in salzsaurer, der dritte in salpetersaurer Lösung.

Versuch I Zusatz von 20 *cc* Salzsäure.

Versuch II Zusatz von 30 *cc* Salzsäure.

Versuch III Zusatz von 25 *cc* Salpetersäure.

Wie das Arsen wurde das Antimon als Trioxyd abgewogen, nachdem man dasselbe im Kohlensäurestrom schwach erhitzt und erkalten gelassen hatte.

Die Oxydation des Antimonoxyds wurde mit Salpetersäure und Salzsäure vorgenommen. Man löste also das Antimontrioxyd in concentrirter Salzsäure und fügte nach und nach etwas concentrirte Salpetersäure hinzu, bis alles Antimontrioxyd oxydirt war. Die überschüssige Salpetersäure wurde verjagt und die Flüssigkeit bis fast zur Trockne verdampft. Jetzt fügte man etwas Weinsteinsäure (1,5 *g*) hinzu, um die Antimonsäure beim Verdünnen mit Wasser in Lösung zu halten. Nun wurde das Quecksilberchlorid hinzugefügt und unter Zusatz der betreffenden Säuremenge in Wasser gelöst. Bei Versuch III (salpetersaure Lösung) erwies es sich als erforderlich, dass vor dem Zusatz der Salpetersäure die Antimonsäure zunächst in etwas Salzsäure gelöst wurde.

Dann brachte man die ganze Flüssigkeitsmenge auf 150 *cc*, fügte phosphorige Säure hinzu und behandelte wie bei den früheren Versuchen.

Die Niederschläge des Quecksilberchlorürs waren bei Versuch I und III scheinbar frei von Metall, während bei Versuch II eine theilweise Reduction zu Metall eingetreten war. Nach dem Abfiltriren der Niederschläge wurden die Filtrate nochmals mit phosphoriger Säure versetzt. Es trat bei Versuch I noch eine geringe Fällung ein, die gesammelt und mit der ersten vereinigt wurde.

Die Niederschläge wurden der Oxydation unterworfen, nach angegebener Methode mit Schwefelwasserstoff gefällt, mit Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxyd-Mischung behandelt, durch Ammoniumchlorid gefällt, das Filtrat, um etwa beigemengtes Antimon auszufällen, mit Salzsäure behandelt, es entstand jedoch kein Niederschlag, es war also kein Antimon zugegen.

Der Quecksilbersulfid-Niederschlag wurde oxydirt und das Quecksilber als Sulfid bestimmt.

In die vom Quecksilberchlorür abfiltrirte Flüssigkeit, die das Antimon enthält, leitete man zunächst Schwefelwasserstoff ein und fällte dasselbe als Antimonpentasulfid. Bei der weiteren Prüfung nach der Kaliumsulfid-Kaliumhydroxyd-Methode erwies sich dieser Niederschlag als frei von Quecksilbersulfid.

Die Hauptmenge des Antimonpentasulfids wurde durch Erhitzen im trocknen Kohlensäurestrome in Antimontrisulfid übergeführt und als solches gewogen.

Der auf dem Filter zurückgebliebene Rest des Antimonpentasulfids wurde in heissem Schwefelammonium gelöst und die Lösung in einem geräumigen Porzellantiegel aufgefangen. Nach dem Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockne wurde der Rückstand durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure und nachfolgendes Glühen in Antimontetroxyd übergeführt und gewogen.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Angewandt 0,1802 *g* $HgCl_2$ und 0,2838 *g* Sb_2O_3. Gefunden 0,1545 *g* HgS, entspr. 0,18047 *g* $HgCl_2$ = 100,15 % $HgCl_2$ und 0,3255 *g* Sb_2S_3, entspr. 0,27882 *g* Sb_2O_3, sowie 0,0059 *g* Sb_2O_4, entspr. 0,0055 *g* Sb_2O_3, zusammen 0,28432 *g* Sb_2O_3 = 100,18 % Sb_2O_3.

II. Angewandt 0,1640 *g* $HgCl_2$ und 0,1807 *g* Sb_2O_3. Gefunden 0,1401 *g* HgS, entspr. 0,16355 *g* $HgCl_2$ = 99,79 % $HgCl_2$ und 0,2102 *g* Sb_2S_3, entspr. 0,18005 *g* Sb_2O_3, sowie 0,0009 *g* Sb_2O_4, entspr. 0,00085 *g* Sb_2O_3, zusammen 0,1809 *g* Sb_2O_3 = 100,11 % Sb_2O_3.

III. Angewandt 0,1920 *g* $HgCl_2$ und 0,2003 *g* Sb_2O_3. Gefunden 0,1642 *g* HgS, entspr. 0,1918 *g* $HgCl_2$ = 99,89 % $HgCl_2$ und 0,2321 *g* Sb_2O_3, entspr. 0,1988 *g* Sb_2O_3, sowie 0,0019 *g* Sb_2O_4, entspr. 0,0018 *g* Sb_2O_3, zusammen 0,2006 *g* Sb_2O_3 = 100,15 % Sb_2O_3.

Diese Bestimmungen zeigen, dass die Trennung des Quecksilbers vom Antimon nach Rose's Methode, sowohl in salzsaurer wie in salpetersaurer Lösung, gute Resultate gibt.

Trennung des Quecksilbers vom Zinn.

Das Zinn wurde stets als Metall angewandt.

Etwa 1,5 *g* reines Metall wurden abgewogen, mit 30 *cc* concentrirter Salzsäure im Becherglase übergossen, sodann auf dem Wasserbade erwärmt und nach und nach concentrirte Salpetersäure hinzugefügt, bis Alles gelöst und oxydirt, in Tetrachlorid übergeführt war. Die Lösung wurde, um die überschüssige Salpetersäure zu vertreiben, abgedampft,

der Rückstand mit 150 *cc* Salzsäure aufgenommen und mit destillirtem Wasser in einem Literkolben bis zur Marke aufgefüllt.

Von dieser Lösung nahm ich zu jeder Analyse 100 *cc*, so dass stets dieselbe Menge Metall zur Anwendung kam.

Um mich von der Reinheit und Richtigkeit der dargestellten Lösung zu überzeugen, führte ich zunächst zwei Zinnbestimmungen aus.

100 *cc* der Zinnchloridlösung wurden in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das abgeschiedene Zinndisulfid durch Rösten in Zinndioxyd übergeführt und dieses gewogen.

a) Angewandt 0,15064 *g* Sn, erhalten 0,1917 *g* SnO_2, entspr. 0,1507 *g* Sn = 100,05 % Sn.

b) Angewandt 0,15064 *g* Sn, erhalten 0,1915 *g* SnO_2, entspr. 0,15056 *g* Sn = 99,95 % Sn.

Nach diesen Analysen schritt ich zur Trennung des Quecksilbers vom Zinn.

Bei diesen Trennungen konnte natürlich nur in salzsaurer Lösung gearbeitet werden, da aus den Lösungen des Zinntetrachlorids durch Salpetersäure bekanntlich unlösliche Metazinnsäure abgeschieden wird.

Zunächst wurden drei Trennungsversuche angestellt und hierbei die gleiche Temperatur und die gleiche Zeitdauer der Digestion eingehalten wie bei den früher beschriebenen Trennungen.

Bei allen drei Versuchen fielen indessen die Quecksilberbestimmungen viel zu niedrig aus. Es wurden nämlich nur 98,2 %, 96,85 % und 97,88 % des angewandten Quecksilberchlorids erhalten.

Es ergab sich hieraus, dass unter den Bedingungen, unter welchen das Quecksilber von den anderen Metallen der Kupfer- und Arsengruppe getrennt werden konnte, eine Scheidung desselben vom Zinn nicht möglich ist.

Es wurde nun weiter versucht, ob vielleicht unter abgeänderten Versuchsbedingungen günstigere Resultate zu erzielen seien und wurden hierzu die folgenden Bestimmungen ausgeführt:

Versuch I. 100 *cc* der Zinntetrachloridlösung und 5 *cc* Salzsäure wurden der Lösung des Quecksilberchlorides zugefügt und nach dem Verdünnen auf 150 *cc* die phosphorige Säure zugesetzt (der Gesammtgehalt der Flüssigkeit betrug 15 + 5 = 20 *cc* Salzsäure von 25 %). Es wurde nun zunächst 4 Stunden lang bei 40—50° digerirt und sodann noch 8 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Das ausgefällte Quecksilberchlorür war zum Theil zu Metall reducirt und gleichzeitig auch Metazinnsäure abgeschieden.

Der Niederschlag wurde abfiltrirt, zunächst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen, wobei die Metazinnsäure wieder in Lösung ging.

Bei der Nachprüfung des Filtrates mit phosphoriger Säure wurden noch geringe Mengen Quecksilberchlorür und wieder etwas Metazinnsäure abgeschieden. Der zweite Niederschlag wurde wie der erste behandelt, dann mit diesem vereinigt, mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirt und aus der Lösung das Quecksilber als Sulfid gefällt.

Die vom zweiten Quecksilberchlorür-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zeigte beim längeren (8stündigen) Stehen keine neue Ausscheidung von Quecksilberchlorür. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das abgeschiedene Zinndisulfid in bekannter Weise durch Rösten in Zinndioxyd übergeführt und dieses gewogen.

Diese Bestimmungen gaben folgendes Resultat:

Angewandt 0,2 *g* $HgCl_2$ und 0,15064 *g* Sn. Gefunden 0,1648 *g* HgS, entspr. 0,1925 *g* $HgCl_2$ = 96,25 % $HgCl_2$ und 0,1944 *g* SnO_2, entspr. 0,15284 *g* Sn = 101,46 % Sn.

Versuch II. Unter Zusatz von 10 *cc* Salzsäure (Gesammtgehalt 25 *cc* Salzsäure von 25 %) wurden dieselben Bedingungen eingehalten, wie bei Versuch I, nur wurde bei der Nachprüfung des ersten Filtrates mit phosphoriger Säure nicht erwärmt, sondern 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen.

Wie bei Versuch I trat theilweise Reduction zu Metall ein und den Niederschlägen war Metazinnsäure beigemengt, die aber durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser wieder in Lösung gebracht werden konnte.

Angewandt 0,1706 *g* $HgCl_2$ und 0,15064 *g* Sn. Gefunden 0,1441 *g* HgS; entspr. 0,1683 *g* $HgCl_2$ = 98,6 % $HgCl_2$ und 0,1945 *g* SnO_2, entspr. 0,15291 *g* Sn = 101,51 % Sn.

Versuch III. Unter Zusatz von 15 *cc* Salzsäure (Gesammtgehalt 30 *cc* Salzsäure von 25 %) wurde 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das abgeschiedene Quecksilberchlorür war rein weiss und frei von Metazinnsäure.

Bei der Nachprüfung mit phosphoriger Säure schieden sich auch hier noch geringe Mengen von Quecksilberchlorür ab.

der Rückstand mit 150 *cc* Salzsäure aufgenommen und mit destillirtem Wasser in einem Literkolben bis zur Marke aufgefüllt.

Von dieser Lösung nahm ich zu jeder Analyse 100 *cc*, so dass stets dieselbe Menge Metall zur Anwendung kam.

Um mich von der Reinheit und Richtigkeit der dargestellten Lösung zu überzeugen, führte ich zunächst zwei Zinnbestimmungen aus.

100 *cc* der Zinnchloridlösung wurden in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das abgeschiedene Zinndisulfid durch Rösten in Zinndioxyd übergeführt und dieses gewogen.

a) Angewandt 0,15064 *g* Sn, erhalten 0,1917 *g* SnO_2, entspr. 0,1507 *g* Sn = 100,05 % Sn.

b) Angewandt 0,15064 *g* Sn, erhalten 0,1915 *g* SnO_2, entspr. 0,15056 *g* Sn = 99,95 % Sn.

Nach diesen Analysen schritt ich zur Trennung des Quecksilbers vom Zinn.

Bei diesen Trennungen konnte natürlich nur in salzsaurer Lösung gearbeitet werden, da aus den Lösungen des Zinntetrachlorids durch Salpetersäure bekanntlich unlösliche Metazinnsäure abgeschieden wird.

Zunächst wurden drei Trennungsversuche angestellt und hierbei die gleiche Temperatur und die gleiche Zeitdauer der Digestion eingehalten wie bei den früher beschriebenen Trennungen.

Bei allen drei Versuchen fielen indessen die Quecksilberbestimmungen viel zu niedrig aus. Es wurden nämlich nur 98,2 %, 96,85 % und 97,88 % des angewandten Quecksilberchlorids erhalten.

Es ergab sich hieraus, dass unter den Bedingungen, unter welchen das Quecksilber von den anderen Metallen der Kupfer- und Arsengruppe getrennt werden konnte, eine Scheidung desselben vom Zinn nicht möglich ist.

Es wurde nun weiter versucht, ob vielleicht unter abgeänderten Versuchsbedingungen günstigere Resultate zu erzielen seien und wurden hierzu die folgenden Bestimmungen ausgeführt:

Versuch I. 100 *cc* der Zinntetrachloridlösung und 5 *cc* Salzsäure wurden der Lösung des Quecksilberchlorides zugefügt und nach dem Verdünnen auf 150 *cc* die phosphorige Säure zugesetzt (der Gesammtgehalt der Flüssigkeit betrug 15 + 5 = 20 *cc* Salzsäure von 25 %). Es wurde nun zunächst 4 Stunden lang bei 40—50° digerirt und sodann noch 8 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Das ausgefällte Quecksilberchlorür war zum Theil zu Metall reducirt und gleichzeitig auch Metazinnsäure abgeschieden.

Der Niederschlag wurde abfiltrirt, zunächst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen, wobei die Metazinnsäure wieder in Lösung ging.

Bei der Nachprüfung des Filtrates mit phosphoriger Säure wurden noch geringe Mengen Quecksilberchlorür und wieder etwas Metazinnsäure abgeschieden. Der zweite Niederschlag wurde wie der erste behandelt, dann mit diesem vereinigt, mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirt und aus der Lösung das Quecksilber als Sulfid gefällt.

Die vom zweiten Quecksilberchlorür-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zeigte beim längeren (8 stündigen) Stehen keine neue Ausscheidung von Quecksilberchlorür. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das abgeschiedene Zinndisulfid in bekannter Weise durch Rösten in Zinndioxyd übergeführt und dieses gewogen.

Diese Bestimmungen gaben folgendes Resultat:

Angewandt 0,2 *g* $HgCl_2$ und 0,15064 *g* Sn. Gefunden 0,1648 *g* HgS, entspr. 0,1925 *g* $HgCl_2$ = 96,25 % $HgCl_2$ und 0,1944 *g* SnO_2, entspr. 0,15284 *g* Sn = 101,46 % Sn.

V e r s u c h II. Unter Zusatz von 10 *cc* Salzsäure (Gesammtgehalt 25 *cc* Salzsäure von 25 %) wurden dieselben Bedingungen eingehalten, wie bei Versuch I, nur wurde bei der Nachprüfung des ersten Filtrates mit phosphoriger Säure nicht erwärmt, sondern 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen.

Wie bei Versuch I trat theilweise Reduction zu Metall ein und den Niederschlägen war Metazinnsäure beigemengt, die aber durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser wieder in Lösung gebracht werden konnte.

Angewandt 0,1706 *g* $HgCl_2$ und 0,15064 *g* Sn. Gefunden 0,1441 *g* HgS; entspr. 0,1683 *g* $HgCl_2$ = 98,6 % $HgCl_2$ und 0,1945 *g* SnO_2, entspr. 0,15291 *g* Sn = 101,51 % Sn.

V e r s u c h III. Unter Zusatz von 15 *cc* Salzsäure (Gesammtgehalt 30 *cc* Salzsäure von 25 %) wurde 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das abgeschiedene Quecksilberchlorür war rein weiss und frei von Metazinnsäure.

Bei der Nachprüfung mit phosphoriger Säure schieden sich auch hier noch geringe Mengen von Quecksilberchlorür ab.

Angewandt 0,1732 *g* $HgCl_2$ und 0,15064 *g* Sn. Gefunden 0,1466 *g* HgS, entspr. 0,1712 *g* $HgCl_2$ = 98,84% $HgCl_2$ und 0,1948 *g* SnO_2, entspr. 0,15315 *g* Sn = 101,66 % Sn.

Auch bei diesen Versuchen fielen also die Quecksilberbestimmungen viel zu niedrig aus. Der Versuch III zeigt, dass durch die Anwesenheit grösserer Mengen von Salzsäure (5 %) eine Abscheidung von Metazinnsäure verhütet wird, aber die Fällung des Quecksilberchlorürs ist auch unter den hier eingehaltenen Bedingungen eine unvollständige.

Die Zinnbestimmungen fielen bei allen Versuchen zu hoch aus. Es ist dies wohl durch die Annahme zu erklären, dass bei der Fällung der Zinnlösung mit Schwefelwasserstoff das Zinndisulfid auch Zinnverbindungen der phosphorigen Säure, beziehungsweise Phosphorsäure, mitgerissen hat. Es wurde das nicht weiter verfolgt, da ja die Quecksilberbestimmungen gezeigt hatten, dass die Rose'sche Methode zur Trennung des Quecksilbers vom Zinn nicht verwendbar ist, weil ein Theil des Quecksilbers sich der Fällung als Chlorür entzieht.

Dass hier wirklich eine unvollständige Fällung erfolgte, dass also ein Theil des Quecksilberchlorürs von der Zinntetrachlorid-Lösung zurückgehalten wurde, zeigte der folgende Versuch:

Es wurden 100 *cc* der Zinntetrachloridlösung (0,15064 *g* Sn) mit etwa 0,2 *g* Quecksilberchlorid und 15 *cc* Salzsäure versetzt, nach dem Verdünnen auf 150 *cc* 10 *cc* phosphorige Säure zugefügt und nun bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde filtrirt, das Filtrat nochmals mit phosphoriger Säure (5 *cc*) versetzt und wieder 12 Stunden bei Zimmertemperatur hingestellt. Da während dieser Zeit eine erneute Abscheidung von Quecksilberchlorür nicht erfolgte, so wurde die Flüssigkeit erwärmt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Der entstandene Niederschlag wurde gesammelt, gut ausgewaschen und getrocknet. Dann wurde derselbe vom Filter abgerieben und in eine Kugelröhre gebracht, die mit einem etwas Wasser enthaltenden U-förmigen Rohr verbunden war.

Das Kugelrohr wurde nun mit einem Sauerstoff-Gasometer in Verbindung gesetzt und unter gelindem Erwärmen erhitzt. Nach und nach verstärkte man die Flamme und glühte zuletzt so lange, bis keine Entwicklung von Schwefeldioxyd mehr auftrat. In der Vorlage hatten sich kleine Kügelchen von Quecksilber angesammelt.

Es war also ein Theil des Quecksilbers von der Zinntetrachloridlösung zurückgehalten worden und liess sich dieses wohl nur durch die

Annahme erklären, dass eine Lösung von Zinntetrachlorid auf Quecksilberchlorür lösend einwirkt. Dass dies in der That der Fall ist und auch schon abgeschiedenes Quecksilberchlorür durch Zinntetrachloridlösung theilweise wieder gelöst wird, zeigten die folgenden Versuche:

Ich stellte mir eine Lösung von 1 *g* Quecksilberchlorid in 250 *cc* Wasser her. Von dieser Lösung wurden viermal je 50 *cc* abgemessen, jede Probe mit 15 *cc* Salzsäure und 10 *cc* der Lösung von phosphoriger Säure versetzt und alle 4 Proben gleichzeitig 5 Stunden auf 40—50° erwärmt. Nach den früher gemachten Erfahrungen konnte dann die Abscheidung des Quecksilberchlorürs als beendet angenommen werden. Dass dies der Fall war, wurde bestätigt, indem ich bei einer der Proben das Quecksilberchlorür sammelte, in Sulfid überführte und zur Wägung brachte.

Angewandt 0,2 *g* $HgCl_2$, gefunden 0,1711 *g* HgS, entspr. 0,19986 *g* $HgCl_2$ = 99,93 % $HgCl_2$.

Die andern drei Proben wurden mit je 100 *cc* der Zinntetrachloridlösung versetzt, unter öfterem Umrühren 12, 16 beziehungsweise 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen, dann das Quecksilberchlorid gesammelt, in Sulfid übergeführt und gewogen.

Ich erhielt folgende Resultate:

12 Stunden { I. Angewandt 0,2 *g* $HgCl_2$, gefunden 0,1688 *g* HgS, entspr. 0,1971 *g* $HgCl_2$ = 98,55 % $HgCl_2$.

16 Stunden { II. Angewandt 0,2 *g* $HgCl_2$, gefunden 0,1632 *g* HgS, entspr. 0,1906 *g* $HgCl_2$ = 95,30 % $HgCl_2$.

24 Stunden { III. Angewandt 0,2 *g* $HgCl_2$, gefunden 0,164 *g* HgS, entspr. 0,19156 *g* $HgCl_2$ = 95,78 % $HgCl_2$.

Diese Versuche zeigen deutlich, dass das Zinntetrachlorid lösend auf Quecksilberchlorür einwirkt und dass deshalb eine völlige Trennung des Quecksilbers vom Zinn nach Rose's Methode nicht erreicht werden kann.

Nachdem so das Quecksilber von allen Metallen, mit Ausnahme von Zinn, einzeln getrennt war, führte ich nun eine Trennung bei gleichzeitiger Anwesenheit von allen hier in Frage kommenden Metallen aus.

Trennung des Quecksilbers vom Cadmium, Wismuth, Kupfer, Blei, Arsen und Antimon.

Es wurden zwei Analysen ausgeführt, in denen jedoch nur das Quecksilber bestimmt wurde.

Von allen Metallen wurden je 0,2 *g* abgewogen.

Arsentrioxyd und Antimontrioxyd wurden zuerst durch Salzsäure und Salpetersäure oxydirt, dann eine Lösung des Cadmiumoxydes, Kupferoxydes und Wismuthoxydes in 20 *cc* [1]) Salzsäure und das Quecksilberchlorid zugefügt. Die Flüssigkeit wurde nun auf etwa 130 *cc* verdünnt und schliesslich eine wässerige Lösung des Bleinitrates zugesetzt.

Nachdem durch gelindes Erwärmen geringe Mengen ausgeschiedenen Bleichlorides wieder gelöst waren, wurden 10 *cc* der Lösung von phosphoriger Säure zugefügt, worauf sich sofort Quecksilberchlorür abschied.

Nach 4 Stunden filtrirte man ab, wusch zunächst mit concentrirter Salzsäure nach, um Wismuth wieder in Lösung überzuführen, sodann mit siedendem Wasser, um etwa abgeschiedenes Bleichlorid wieder zu lösen.

Der Niederschlag wurde mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag mit Kaliumsulfid- Kaliumhydroxyd-Mischung behandelt. Es blieben hierbei kleine Mengen ungelöst. Aus dem Filtrat wurde das Quecksilber durch Salmiak als Sulfid gefällt, dieses in früher beschriebener Weise gereinigt und gewogen.

Das Filtrat gab bei der Nachprüfung mit phosphoriger Säure keine erneute Abscheidung von Quecksilberchlorür, die Ausfällung war also eine vollständige gewesen.

I. Angewandt 0,1652 *g* $HgCl_2$, gefunden 0,1410 *g* HgS, entspr. 0,1647 *g* $HgCl_2$ = 99,69 % $HgCl_2$.

II. Angewandt 0,2616 *g* $HgCl_2$, gefunden 0,2234 *g* HgS, entspr. 0,26095 *g* $HgCl_2$ = 99,75 % $HgCl_2$.

Diese Analysen zeigen, dass das Quecksilber auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Blei, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Arsen und Antimon durch phosphorige Säure vollständig gefällt wird. Der Niederschlag reisst aber stets geringe Mengen anderer Metallverbindungen (Wismuth und Blei-Verbindungen) mit nieder.

Durch die von mir ausgeführten Untersuchungen ist festgestellt worden, dass die Rose'sche Methode eine glatte Trennung des Quecksilbers von Kupfer, Cadmium, Arsen und Antimon sowohl in salzsaurer wie in salpetersaurer Lösung gestattet. Die Trennung des Quecksilbers vom Blei verläuft nur in salpetersaurer Lösung glatt, da in salzsaurer

[1]) Bei Versuch II 25 *cc* HCl.

Lösung mit dem Quecksilberchlorür auch Bleichlorid zur Abscheidung gelangt.

Eine Trennung des Quecksilbers vom Wismuth nach dieser Methode ist in salpetersaurer Lösung nicht durchführbar und in salzsaurer Lösung ist dieselbe keine befriedigende, da das zwar vollständig abgeschiedene Quecksilberchlorür Wismuthverbindungen mit niederreisst. Bei Anwesenheit von Zinn schliesslich ist diese Methode nicht anwendbar, da das Zinntetrachlorid lösend auf Quecksilberchlorür einwirkt und daher eine vollständige Ausfällung des Quecksilbers verhindert.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks neben Nicotin im Tabake.

Von

Dr. **Viktor Vedrödi.**

Im Jahre 1893 veröffentlichte ich in dieser Zeitschrift **32**, 277 unter dem Titel »Die Analyse des Tabakes und seiner Fabrikate« eine Arbeit, in welcher ich über Kissling's Nicotinbestimmungs-Methode die Bemerkung machte, dass die Resultate derselben zu hoch ausfielen und der Meinung war, dass wahrscheinlich ein Theil des im Tabake enthaltenen Albumins sich in Folge der Einwirkung des Natronhydrates in Ammoniak verwandle, oder aber, dass bei der Extraction des Tabakes mit Aether ein Theil des Ammoniaks in die ätherische Lösung übergehe und zur Erhöhung der Resultate beitrage. Auf diese Bemerkungen entgegnete Kissling[1]), dass die höheren Resultate, die ich erhielt, nicht von der Ungenauigkeit seiner Methode stammten, sondern von der Art und Weise, wie ich die Nicotinbestimmungen ausführte; ich hätte zum Beispiel zur Controle seiner Methode solche Flüssigkeiten verwendet, die vom Ammoniak eine Menge enthielten, welche im Tabake niemals vorkommt. Ich entschloss mich deshalb, diese Controlversuche zu erneuern und war bemüht diesen von mir selbst als beachtenswerth anerkannten Einwendungen auszuweichen.

Durch meine laufenden Arbeiten war ich leider wiederholt und öfters auf längere Zeit genöthigt, meine diesbezügliche Arbeit zu unterbrechen und bin erst jetzt in der Lage sie abzuschliessen und der Oeffentlichkeit zu übergeben.

[1]) Diese Zeitschrift **32**, 567.

Ich bin genöthigt, die Resultate meiner Controlversuche hier vorauszuschicken, bevor ich zu meiner Methode der Ammoniakbestimmung übergehe, nachdem mir — wie es sich später zeigen wird — eben diese Versuche zur Grundlage meiner weiteren Arbeit dienten.

Zur Controle der Nicotinbestimmungen war ich bemüht, solche Stoffe und ein solches Verfahren anzuwenden, die in physikalischer und chemischer Beziehung den Verhältnissen möglichst nahe stehen, welche wir im Tabake selbst thatsächlich vorfinden, um die Richtigkeit der Controle handgreiflich zu machen. Ich fand, dass das geeigneteste Medium hierzu das Tabakspulver ist, welches ich nach dem Mischen mit 10 *cc* alkoholischer Natronhydratlösung durch die Extraction mit Petroleumäther im Soxhlet'schen Extractions-Apparate von seinem Nicotin und Ammoniakgehalte befreite und trocknete. Den Versuch selbst führte ich auf folgende Weise aus:

20 *g* dieses extrahirten und getrockneten Rückstandes vermengte ich in einer Reibschale mit 10 *cc* einer Nicotinlösung von bekanntem Gehalte (10 *cc* dieser Lösung enthielten 0,3 *g* Nicotin, es waren zur Neutralisation derselben 4,95 *cc* $^1/_3$-Normal-Schwefelsäure erforderlich) und mit 10 *cc* alkoholischer Natronlösung, wie sie Kissling für die Nicotinbestimmungen empfahl (6 *g* Natronhydrat in 40 *cc* Wasser gelöst und mit 60 *cc* 95 procentigem Alkohol vermengt). Diese Mischung extrahirte ich in einer Papierdüte im Extractions-Apparate von Soxhlet mit Petroleumäther. Von der auf diese Weise erhaltenen ätherischen Lösung destillirte ich den Aether bis auf einen kleinen Rest ab, versetzte den Rückstand mit 50 *cc* Natronhydratlösung, (4 Aequivalente Natronhydrat auf 1 *l* Wasser) und destillirte im Wasserdampfstrome so lange, als sich das Destillat mit einer sehr empfindlichen Lackmuslösung bläute. Die Resultate fielen wieder etwas höher aus, und zwar um so mehr, je länger ich die Destillation im Wasserdampfstrome fortsetzte, und je energischer der Dampfstrom war. Ich kam daher zur Ueberzeugung, dass das erhaltene Superplus weniger von dem beim Kochen des Tabakextractes mit Natronhydrat sich zersetzenden Tabakeiweiss und dem daraus sich bildenden Ammoniak, noch auch von dem in der Aetherlösung zurückgebliebenen Ammoniak — wie ich dieses anfangs voraussetzte —, sondern von dem aus der Lösung durch den Wasserdampfstrom mitgerissenen Natronhydrate stammte.

Von dieser Ueberzeugung ausgehend modificirte ich Kissling's Nicotinbestimmungs-Methode derart, dass ich den Aetherextract — wie er vom Extractionsapparate gewonnen wird — mit circa 100 *cc* Wasser mischte, ohne Anwendung eines Wasserdampfstromes zuerst den Aether und hierauf das Wasser abdestillirte und jedes Destillat für sich gesondert auffing. Den Inhalt des Destillations-Kolbens brachte ich bei der Destillation fast zur Trockne und benutzte den Wasserdampfstrom bloss nach der Destillation, um die letzten Reste des in der Luft des Destillations-Gefässes und im Kühler befindlichen Nicotins in die Vorlage zu treiben. Das Vermischen des vom Aether befreiten Tabakextractes mit Natronhydrat — wie dies Kissling's Methode vor der Destillation im Wasserdampfstrome vorschreibt —, halte ich für überflüssig, indem das Nicotin im Extracte ohnehin schon im freien — also im leicht destillirbaren Zustand — anwesend ist; die 10 *cc* alkoholischer Natronlösung, mit der man das Tabakspulver vor der Extraction vermengte, waren zum Freimachen des Nicotins immer hinreichend. Die Flüssigkeit enthielt im Destillationskolben nach dieser Modification weniger Alkali, die Gefahr, dass bei der Destillation mit den Dämpfen auch Natronhydrattheilchen mitgerissen werden, ist viel geringer und die Resultate sind — wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist — viel zuverlässiger.

Allerdings zersetzt sich hierbei unter Abspaltung von Ammoniak ein Theil des Nicotins, da jedoch ein Aequivalent Nicotin der Schwefelsäure gegenüber denselben Wirkungswerth hat wie ein Aequivalent Ammoniak, hat diese Zersetzung auf die Genauigkeit der Resultate keine störende Wirkung.

Die in den Vorlagen erhaltenen Destillate titrirte ich mit $^1/_3$-Normal-Schwefelsäure (1 *cc* = 0,0566 *g* Nicotin) und erhielt folgende Resultate:

In 20 *g* nicotin- und ammonfreiem Tabakspulver, welches mit 10 *cc* Nicotinlösung (enthaltend 0,3 *g* Nicotin) und 10 *cc* alkoholischer Natronlösung vermischt wurde, fand ich:

Zahl der Versuche.	In der Aetherlösung		In der wässerigen Lösung		Zusammen waren enthalten		Verlust an Nicotin in Grammen	Der Verlust auf Procente berechnet.
	Erforderte von der 1/3 norm. Schwefelsäure *cc*	Entspricht Nicotin in Grammen	Erforderte von der 1/3 norm. Schwefelsäure *cc*	Entspricht Nicotin in Grammen	Erforderte 1/3 norm Schwefelsäure *cc*	Entspricht Nicotin in Grammen		
1	0,9	0,051	4,1	0,236	5,0	0,288	0,012	0,06
2	0,8	0,047	4,4	0,253	5,2	0,300	0,000	0,00
3	0,9	0,051	4,1	0,236	5,0	0,288	0,012	0,06
4	0,9	0,051	4,1	0,236	5,0	0,288	0,012	0,06
5	0,4	0,023	4,7	0,271	5,1	0,294	0,006	0,03
6	0,8	0,047	4,1	0,236	4,9	0,282	0,018	0,09
7	0,7	0,040	4,2	0,242	4,9	0,282	0,018	0,09
8	0,9	0,051	4,0	0,231	4,9	0,282	0,018	0,09
9	0,7	0,040	4,4	0,253	5,1	0,294	0,006	0,03
10	1,0	0,057	4,2	0,242	5,2	0,300	0,000	0,00
Im Durchschnitt					5,03	0,297	0,010	0,051

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass diese Methode in der von mir angegebenen Modification ganz befriedigende Resultate liefert; der Ueberschuss, der sich durch die mitgerissenen Natronhydrattheilchen einstellte, lässt sich vermeiden, und es würde sogar ein grösserer Verlust eintreten, wenn man die quantitative Bestimmung desjenigen Nicotins unterliesse, welches bei der Destillation des Aethers in diesen letzteren übergeht.

Ich rathe demnach jedesmal auch die Aetherlösung zu titriren; ich benutze hierzu einen gewöhnlichen enghalsigen Kolben von 200—300 *cc* Inhalt. Der Aether, den ich durch Abdestilliren gewann, betrug circa 100 *cc*; ich goss hierzu 50—60 *cc* destillirtes Wasser und färbte dasselbe mit etwas Lackmustinctur blau, schüttelte gut durch, setzte hierzu 2—3 Tropfen von meiner Normalsäure, schüttelte wieder und wiederholte diese Manipulation so lange, bis das Wasser unter dem Aether eine lebhaft violette Färbung annahm, die sich selbst nach dem Schütteln nicht mehr bläute.

Zur Destillation des Aethers benutzte ich Stehkolben von 600—700 *cc* Inhalt (Halslänge 9 *cm*; Halsweite 4 *cm* Durchmesser) von der Form, wie sie von Kissling[1]) seiner Zeit für Nicotinbestimmungen empfohlen wurden.

[1]) Diese Zeitschrift **21**, 76.

Ich hatte schon wiederholt Gelegenheit hervorzuheben, dass die Schärfe des Tabaks nicht nur von seinem Nicotingehalte abhängt, sondern dass hierauf das im Tabak enthaltene Ammoniak auch einen grossen Einfluss ausübt, und dass zur Charakteristik eines Tabaks neben der Nicotinbestimmung auch die Bestimmung des Ammoniaks unerlässlich ist.

Um letztere auszuführen, empfahl Kosutány den Tabak in getrocknetem und gepulvertem Zustande mit Kalkmilch befeuchtet unter eine Glasglocke zu stellen, welche zur Absorption des frei werdenden Ammoniaks eine abgemessene Menge Normal-Schwefelsäure enthielt. Nach 3—4tägigem Stehen absorbirt diese Säure — nach Kosutány — das frei werdende Ammoniak, welch letzteres durch Zurücktitriren leicht bestimmt werden kann. Ich habe mir nicht die Mühe geben können, mich davon zu überzeugen, ob und in wie fern diese Methode zuverlässig ist, und bin deshalb auch nicht in der Lage darüber ein Urtheil zu fällen. Das 3—4 tägige Stehenlassen finde ich jedoch sehr zeitraubend und langwierig, besonders dann, wenn man genöthigt ist eine grössere Menge Ammoniakbestimmungen auszuführen.

Kissling bestimmte das Ammoniak neben Nicotin durch Behandeln der Aetherlösung mit Platinchlorid, Abdampfen, Glühen und Bestimmung der Platinmenge, die als Glührückstand hinterblieb. Er bestimmte jedoch auf diese Weise nur diejenige Ammoniakmenge, die sich im Aetherextracte des Tabaks ebenfalls durch die Zersetzung des Nicotins bildete; dies Verfahren war übrigens auch nicht darauf berechnet, die Ammoniakmenge im Tabake selbst zu bestimmen.

Nachdem die Nicotinbestimmungs-Methode von Kissling in der von mir angegebenen Modification ganz annehmbare Resultate liefert, gestaltet sich die Ammoniakbestimmung im Tabake ganz einfach. Man bestimmt nämlich zuerst das Nicotin in der Weise, wie ich dies oben auseinander gesetzt habe, und notirt die zur Titrirung der ätherischen und der wässerigen Lösung erforderliche Anzahl Cubikcentimeter der angewandten Säure. Eine zweite Portion, also 20 *g* Tabakspulver, bringt man in den Destillirkolben von der Grösse und der Form, wie ich sie zur Nicotinbestimmung benutzt und oben beschrieben habe, giesst hierzu 10 *cc* alkoholische Natronlösung und 100 *cc* destillirtes Wasser, destillirt — nach dem Mischen der Flüssigkeiten mit dem Pulver — bis zur Trockne und treibt das allenfalls noch in der Luft des Kolbens und im Kühler befindliche Nicotin und Ammoniak mit dem Dampfstrome in die Vorlage. Das Destillat wird mit Schwefelsäure von bekanntem Gehalt titrirt (ich

benutzte hierzu $^1/_3$-Normal-Schwefelsäure) und von der verbrauchten Menge Schwefelsäure wird diejenige Schwefelsäure-Menge (in Cubikcentimetern ausgedrückt) abgezogen, welche die Nicotinbestimmung erforderte, der Rest wird auf Ammoniak umgerechnet.

Zur Controle dieser Methode machte ich vorerst eine Reihe von Ammoniakbestimmungen für sich. Da das Ammoniak, sowie das Nicotin, im Tabake wahrscheinlich an organische Säuren oder an Kohlensäure gebunden ist, wählte ich zu meinen Controlversuchen als ein gut krystallisirbares und bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtiges Salz das Chlorammonium. Ich machte mir eine Lösung von bekanntem Gehalt (10 *cc* derselben entsprachen 10,2 *cc* $^1/_3$-Normal-Schwefelsäure = 0,3638 *g* Chlorammonium). Die Versuche selbst führte ich auf folgende Weise aus:

Ich mischte 20 *g* nicotin- und ammoniakfreies Tabakspulver mit 10 *cc* obiger Lösung von Chlorammonium und 10 *cc* alkoholischer Natronlösung von der angegebenen Concentration im Destillirkolben mit 100 *cc* destillirtem Wasser, destillirte bis zur Trockne und trieb die letzten Reste des in der Luft des Destillirkolbens befindlichen Ammoniaks mittelst Wasserdampfstromes in die Vorlage; im Destillate bestimmte ich das Ammoniak durch Titriren mit $^1/_3$-Normal-Schwefelsäure; es erforderten hierbei die angewandten 10 *cc* Chlorammoniumlösung:

Beim	1. Versuch	10,3 *cc*	$^1/_3$-Normal-Schwefelsäure	= 0,3668 *g*	Chlorammonium.
„	2. „	10,1 „	„ „	= 0,3595 „	„
„	3. „	10,2 „	„ „	= 0,3632 „	„
„	4. „	10,1 „	„ „	= 0,3595 „	„
„	5. „	10,2 „	„ „	= 0,3632 „	„
„	6. „	10,2 „	„ „	= 0,3632 „	„
„	7. „	10,1 „	„ „	= 0,3595 „	„
„	8. „	10,5 „	„ „	= 0,3738 „	„
„	9. „	10,3 „	„ „	= 0,3668 „	„
„	10. „	10,2 „	„ „	= 0,3632 „	„
Im	Durchschnitt	10,2 *cc*	$^1/_3$-Normal-Schwefelsäure	= 0,3638 *g*	Chlorammonium.

10 *cc* $^1/_3$-Normal-Schwefelsäure erforderten somit 0,3566 *g* Chlorammonium. Theoretisch erfordert diese $^1/_3$-Normal-Schwefelsäure 0,3566 *g* Chlorammonium auf je 10 *cc*, es entspricht dieses 0,0119 *g* Ammonium (NH_4) pro 1 *cc* $^1/_3$-Normal-Schwefelsäure.

Zu dieser Lösung von Chlorammonium mischte ich nun auf je 10 *cc* 0,3 *g* Nicotin, wobei nach obigen Versuchen 10 *cc* dieses Gemenges 0,3 *g* Nicotin enthielten und 4,95 *cc* $^1/_3$-Normal-Schwefelsäure erforderten; die in derselben Menge Flüssigkeit anwesenden 0,3566 *g* Chlorammonium hin-

gegen entsprachen 10 *cc* $^1/_3$-Normal-Schwefelsäure. Es entsprachen somit 10*cc* dieser Lösung 4,95*cc* + 10,00*cc* = 14,95*cc* $^1/_3$-Normal-Schwefelsäure.

Mit dieser Lösung controlirte ich meine Nicotin- und Ammoniakbestimmungen in dem Falle, wenn diese beiden neben einander im Tabake vorkommen, auf folgende Weise. Es wurden 20 *g* nicotin- und ammoniakfreies Tabakspulver — welche ich auf die oben beschriebene Weise darstellte — mit 10 *cc* dieser Chlorammonium und Nicotin enthaltenden Lösung obiger Concentration und 10 *cc* alkoholischer Natronhydratlösung vermengt und in einer Papierdüte im Extractions-Apparate von Soxhlet mit Petroleumäther extrahirt, die gewonnene ätherische Flüssigkeit durch Destillation zuerst vom grössten Theil des Aethers befreit, der Rückstand mit circa 50 *cc* Wasser vermengt, zuerst fast bis zur Trockne abdestillirt, aus dem Rückstande das allenfalls noch darin befindliche Nicotin im Wasserdampfstrom übergetrieben und die Destillation so lange fortgesetzt, bis das Destillat sich mit ein wenig Lackmustinctur vermischt bläute. Bei meinen späteren Versuchen fand ich es bequemer, die 50 *cc* Wasser gleich vor dem Abdestilliren des Aethers zum Aetherextracte selbst zu giessen, ich war dann nicht genöthigt den Destillations-Apparat nach dem Abdestilliren des Aethers zu öffnen.

Ich erhielt hierbei die in folgender Tabelle enthaltenen Resultate.

Zahl der Versuche.	Vom Tabakspulver abgewogen	Das Aetherdestillat		Das wässerige Destillat		Aether + wässerig. Destillat zusammen		Die Differenz auf Procente berechnet.
		Bedurfte $^1/_3$ norm. Schwefelsäure *cc*	Entspricht Nicotin in Grammen	Bedurfte $^1/_3$ norm. Schwefelsäure *cc*	Entspricht Nicotin in Grammen	Bedurfte $^1/_3$ norm. Schwefelsäure *cc*	Entspricht Nicotin in Grammen	
1	20 *g*	0,6	0,036	5,1	0,294	5,7	0,345	+ 0,225
2	Tabaks-	0,4	0,024	5,3	0,159	5,7	0,345	+ 0,225
3	pulver auf	0,6	0,036	4,2	0,242	4,8	0,299	— 0,005
4	obige Art	—	—	4,7	0,271	4,7	0,288	— 0,060
5	präparirt	—	—	5,0	0,303	5,0	0,303	+ 0,015
6	„	0,7	0,042	4,2	0,242	4,9	0,296	— 0,020
7	„	0,6	0,036	4,2	0,242	4,8	0,299	— 0,005
8	„	0,1	0,006	4,9	0,296	5,0	0,303	+ 0,015
9	„	0,1	0,006	4,8	0,299	4,9	0,296	— 0,020
10	„	0,4	0,024	4,6	0,278	5,0	0,303	+ 0,015
Durchschnitt der Versuche von Nr. 3—10						4,88	0,298	

Die in dieser Tabelle unter No. 1 und 2 angeführten Versuche wurden ganz nach Kissling's Methode derart ausgeführt, dass ich das vom Aether durch die Destillation befreite Extract mit 50 *cc* Natronhydratlösung mischte und die Destillation sodann im Wasserdampfstrom fortsetzte. Die übrigen Versuche führte ich jedoch nach der von mir modificirten Methode aus, also ohne Zusatz der Natronhydratlösung. Wie die in der Tabelle angeführten Resultate zeigen, sind dieselben ganz befriedigend.

Nachdem ich auf diese Weise den Nicotingehalt bestimmte, wog ich von dem auf obige Weise präparirten Tabake eine neue Portion, nämlich 20 *g* ab, schüttete dieselbe in einen Destillationskolben von der beschriebenen Form und Grösse, goss darauf 50 *cc* destillirtes Wasser und 10 *cc* von der obigen nicotin- und chlorammoniumhaltigen Flüssigkeit und 10 *cc* alkoholischer Natronhydratlösung, vermischte mit dem Pulver, destillirte die Mischung zuerst für sich beinahe bis zur Trockne, und später im Wasserdampfstrome so lange, als sich das Destillat mit Lackmustinctur bläute und titrirte dasselbe mit meiner $^1/_3$-Normal-Schwefelsäure. Ich erhielt hierbei folgende Resultate:

1. Versuch	erforderte	14,7 *cc*	$^1/_3$-Normal-Schwefelsäure.
2. «	«	14,6 «	« « «
3. «	«	14,5 «	« « «
4. «	«	14,7 «	« « «
5. «	«	15,0 «	« « «
Im Durchschnitt	. .	14,70 *cc*	$^1/_3$-Normal-Schwefelsäure.

Hiervon entfielen auf die 0,3 *g* Nicotin 4,95 *cc* $^1/_3$ Normal-Schwefelsäure.

Das Ammoniak des Tabakes erforderte 9,75 *cc* $^1/_3$-Normal-Schwefelsäure. 1 *cc* dieser Säure entspricht 0,0119 *g* Ammonium (NH_4), die 9,75 *cc* der Säure entsprachen also 0,116 *g* Ammonium, und da diese Menge in 20 *g* präparirtem Tabake enthalten war = 0,58 %.

Es ist somit erwiesen, dass sich auf diese Weise sowohl das Nicotin, als auch das Ammoniak im Tabake ganz genau bestimmen lässt und dass die Gegenwart des Ammoniaks auf die Bestimmung des Nicotins nicht störend einwirkt.

Gasvolumetrische Bestimmung des Glycerins in freiem Zustand und in den Fetten.

Von

F. Gantter.

Die Thatsache, dass Glycerin durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure in concentrirter Lösung vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird, ist schon mehrfach zur Bestimmung des Glycerins verwendet worden, indem die dabei entstehende Kohlensäure entweder gewogen[1]), gemessen[2]) oder die Menge des zur Oxydation nöthigen Kaliumbichromates[3]) durch Titriren bestimmt wurde. Von diesen Methoden besitzt die gasvolumetrische unbedingt den Vorzug der Einfachheit und Genauigkeit, wenn es gelingt die Oxydation rasch und vollständig auszuführen und die entwickelte Kohlensäure genau zu messen. Dazu eignet sich das von mir beschriebene Gasvolumeter[4]) sehr gut, welches diese Ausführung in sehr kurzer Zeit mit grosser Genauigkeit gestattet und dabei jede besondere Berechnung für Druck, Temperatur und Absorption überflüssig macht. Auf Grund zahlreicher Versuche, welche die Angaben von Hehner[5]) bestätigen, dass Glycerin auch in verdünnter Lösung durch eine genügend concentrirte Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure vollständig zu Kohlensäure oxydirt wird, habe ich folgendes Verfahren als vollständig zuverlässig erprobt.

In den Entwicklungskolben des Gasvolumeters bringt man 3 *g* festes Kaliumbichromat und 5—10 *cc* der zu zersetzenden Glycerinlösung und in die Einlasspipette 10 *cc* verdünnte Schwefelsäure (2 Raumtheile concentrirte Schwefelsäure verdünnt mit 1 Raumtheil Wasser). Die Concentration der Glycerinlösung wählt man zweckmässig so, dass dieselbe in 10 *cc* nicht mehr als 300 *mg* Glycerin enthält. Nach erfolgtem Zusammensetzen und Einstellen des Apparates nimmt man die Oxydation in der Weise vor, dass man zunächst durch gelindes Erwärmen den grössten Theil des Bichromates in Lösung bringt, worauf man vorsichtig

---

1) Legler, Rep. der anal. Chemie **6**, 631; diese Zeitschrift **27**, 516.
2) Cross u. Bevan, diese Zeitschr. **27**, 517.
3) Hehner, ebend. **27**, 518.
4) Diese Zeitschr. **32**, 553.
5) Diese Zeitschr. **27**, 518 u. **28**, 362.

tropfenweise Schwefelsäure einfallen lässt. Die Entwicklung der Kohlensäure beginnt sofort sehr gleichmässig und setzt sich anfangs ohne besondere Erwärmung von selbst fort. Wenn die Schwefelsäure vollständig eingeflossen ist und die Hauptentwicklung nachgelassen hat, erhitzt man den Entwicklungskolben allmählich zu lebhaftem Sieden und unterhält dasselbe ununterbrochen 15 Minuten lang. Zur Condensation des sich dabei entwickelnden Wasserdampfes schaltet man zwischen Entwicklungskolben und Einlasspipette das bei der Bestimmung des Stickstoffs[1]) benutzte leere Absorptionsrohr C ein, in welchem sich etwa 2 *cc* Wasser ansammeln. Nach beendigter Oxydation lässt man den Entwicklungskolben zunächst in der Luft abkühlen, bringt ihn im Kühlcylinder auf die Anfangstemperatur und bestimmt das Volumen der entwickelten Kohlensäure in bekannter Weise.

Die ganze Ausführung einer solchen Glycerinbestimmung dauert nicht länger als eine Stunde.

Die Berechnung der Menge des Glycerins aus der gefundenen Anzahl Cubikcentimeter Kohlensäure erfolgt auf Grund der Gleichung

$$C_3H_8O_3 + O_7 = 3CO_2 + 4H_2O.$$

Darnach ergeben 92 *mg* Glycerin 132 *mg* Kohlensäure, oder 1 *mg* CO_2 entspricht 0,696 *mg* Glycerin. Wenn man nun bei einer Normalbestimmung[2]) gefunden hat, dass 1 *cc* CO_2 = 1,859 *mg* ist, so ist

1 *mg* CO_2 = 0,537 *cc* CO_2 = 0,696 *mg* Glycerin
oder 1,0 » » = 1,296 » »

Durch Multiplication der gefundenen Cubikcentimeter Kohlensäure mit dem Factor 1,296 erhält man daher die Milligramme Glycerin.

Um zu sehen, ob die Resultate constant und bei verschiedener Concentration der Lösung proportional dem Glyceringehalt sind, wurde folgende Versuchsreihe ausgeführt, zu welcher verdünnte Glycerinlösungen verwendet wurden, da man bei den meisten Bestimmungen das Glycerin in verdünntem Zustande erhält. Von einem reinen käuflichen Glycerin wurden Lösungen hergestellt, welche davon in je 500 *cc* 250, 125, 50, 25 *mg* enthielten. Bei der wie oben beschrieben vorgenommenen Oxydation entwickelten

[1]) Vergl. diese Zeitschr. **34**, 28.
[2]) Vergl. diese Zeitschr. **32**, 558.

250 *mg*	168,2 *cc* CO_2 168,4 » » 168,2 » »	im Mittel 168,3 *cc* × 1,296	= 219 *mg* Glycerin
125 »	84,2 » » 84,4 » » 84,2 » »	84,3 » » »	= 109,3 » »
50 »	33,6 » » 33,2 » » 33,6 » »	33,4 » » »	= 43,8 » »
25 »	16,8 » » 16,6 » » 16,4 » »	16,6 » » »	= 21,5 » »

Die Resultate sind somit unter sich gut übereinstimmend und auch in stark verdünnter Lösung noch proportional dem Glyceringehalt.

Bei dieser Gelegenheit wurden auch noch einige Versuche über die Flüchtigkeit des Glycerins angestellt und zu diesem Zwecke 5 *g* des obigen Glycerins mit Wasser auf 100 *cc* gebracht. Von dieser Lösung wurden 50 *cc* auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft und dann wieder auf 50 *cc* verdünnt. Bei der Oxydation im Gasvolumeter ergaben je 5 *cc* der Lösungen

vor dem Eindampfen 168,4 *cc* CO_2,
nach » » 168,6 » »

Ein Verlust an Glycerin durch Verflüchtigung mit den Wasserdämpfen war somit beim Eindampfen der wässrigen Lösung nicht entstanden.

Um weiter festzustellen, wie sich das Glycerin nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade nach längerem Trocknen bei 100 ° C. verhält, wurden von obiger Glycerinlösung je 5 *cc* im Zersetzungskolben selbst zum Syrup eingedampft und dann im Trockenschrank bei 100 ° C. getrocknet. Dabei ergaben die Rückstände

			somit Verlust
sofort nach dem Eindampfen	168,4 *cc* CO_2	= 219 *mg* Glycerin,	0
nach 1stündigem Trocknen	167,8 » »	= 217,5 » »	0,8 %
» 2 » »	166,0 » »	= 215,1 » »	1,8 »
» 3 » »	164,8 » »	= 213,5 » »	2,5 »
» 4 » »	159,4 » »	= 206,6 » »	5,6 »

Die Verflüchtigung des Glycerins beginnt somit erst, wenn alles Wasser vollständig verdampft ist.

Zur Prüfung der Frage, ob das Glycerin mit Alkoholdämpfen flüchtig ist, wurden noch folgende Versuche angestellt. Von einer verdünnten Glycerinlösung wurden 5 *cc* mit 20 *cc* Wasser und 25 *cc* absolutem Alkohol gemischt, auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft und im Gasvolumeter oxydirt. Dabei ergaben

5 *cc* der Lösung vor dem Eindampfen 176,2 *cc* CO_2,
5 » » » nach » » 176,2 » »

Ein Verlust an Glycerin hat somit nicht stattgefunden und dasselbe ist daher mit Alkoholdämpfen nicht flüchtig.

Auf Grund der vorstehenden Belege und zahlreicher weiterer in meinem Laboratorium ausgeführter Bestimmungen habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass die gasvolumetrische Methode der Glycerinbestimmung in Bezug auf Genauigkeit und Raschheit der Ausführung allen übrigen weit überlegen ist und daher zur allgemeinen Einführung wohl empfohlen werden kann.

Nach dieser Methode lassen sich nun folgende Bestimmungen rasch und sicher ausführen.

1) Werthbestimmung des reinen Glycerins.

Von dem zu untersuchenden Glycerin wägt man zweckmässig eine solche Menge ab, dass die entwickelten Cubikcentimeter Kohlensäure direct ganze oder halbe Procente ergeben. Die Berechnung der hierzu nöthigen Gewichtsmenge geschieht in folgender einfacher Weise. Oben wurde ausgeführt, dass 1 *cc* der entwickelten Kohlensäure = 1,296 *mg* Glycerin ist. 129,6 *mg* reines Glycerin ergeben also 100 *cc* Kohlensäure. Wägt man diese Gewichtsmenge ab, so erhält man von reinem, das heisst 100 procentigem Glycerin 100 *cc* CO_2 und da diese = 100 % sind, so ist auch 1 *cc* CO_2 = 1 % Glycerin. Es ist nun ohne Weiteres klar, dass, wenn das Glycerin nur 99 % enthält, auch nur 99 *cc* CO_2 erhalten werden.[1])

Genauer werden die Resultate, wenn man das Doppelte dieser Menge, 259,2 *mg* abwägt, dann sind $\frac{\text{gefundene } cc}{2}$ = Procente.

Beispiel. 5,184 *g* Glycerin wurden mit Wasser zu 100 *cc* gelöst. Von dieser Lösung ergaben bei der Oxydation

5 *cc* = 259,2 *mg* Substanz 176,2 und 176,4 *cc* CO_2, entsprechend 88,1 und 88,2 % reinen Glycerins.

[1]) Vergl. auch diese Zeitschrift **34**, 30.

2) Werthbestimmung des Rohglycerins.

Diese Bestimmung lässt sich in analoger Weise sehr rasch und sicher ausführen, wenn das Rohglycerin zuvor in der von Hehner[1]) angegebenen Weise mit Silberoxyd und basisch essigsaurem Bleioxyd gereinigt wurde. Zu diesem Zweck wägt man wie oben 5,184 *g* Rohglycerin ab, spritzt dasselbe in einen 100 *cc* Kolben, setzt etwas Silberoxyd und basisch essigsaures Bleioxyd bis zur schwach alkalischen Reaction zu, füllt bis zur Marke auf und filtrirt durch ein trockenes Filter. Vom Filtrat bringt man wiederum 5 *cc* in den Entwicklungskolben und oxydirt. Diese Reinigung ist unbedingt nöthig, denn bei Unterlassung derselben erhält man zu hohe Resultate. So ergaben z. B. 5 *cc* einer solchen Lösung von Rohglycerin

ohne Reinigung 166,4 *cc* = 83,2 %,
mit » 162,8 » = 81,4 »

3) Bestimmung des Glycerins in den Fetten.

Zu dieser Bestimmung eignet sich die gasvolumetrische Methode ganz besonders. Man wägt von dem Fett 5,184 *g* (4 × 1,296) ab, setzt in einer Porzellanschale 5 *cc* einer starken Natronlauge (500 *g* Na OH gelöst im Liter) zu und erwärmt vorsichtig unter beständigem Umrühren. Das letztere ist nothwendig, da die Verseifung um so rascher vor sich geht, je inniger die Mischung von Natronlauge und geschmolzenem Fett ist. Nach 10 Minuten ist in der Regel die Verseifung vollendet. Man bringt nun etwa 30 *cc* heisses Wasser in die Schale und erhitzt unter beständigem Umrühren einige Minuten lang zum Sieden, bis sich die Seife klar gelöst hat. Sobald dies der Fall ist, setzt man verdünnte Schwefelsäure bis zur entschieden sauren Reaction zu der Seifenlösung und erwärmt so lange, bis die ausgeschiedenen Fettsäuren klar geschmolzen sind. Hierauf filtrirt man durch ein angefeuchtetes doppeltes Filter in einen 100 *cc* haltenden Kolben, spritzt die Schale mit heissem Wasser nach und wäscht die auf dem Filter gebliebenen geschmolzenen Fettsäuren mit siedendem Wasser so lange aus, bis der Kolben bis nahe an die Marke voll ist, worauf man erkalten lässt und dann bis zur Marke auffüllt. Wenn das Filtrat, wie es bei manchen Fetten vorkommt, nach dem Erkalten nicht ganz klar ist, filtrirt man nochmals durch ein trocknes Filter, worauf man fast

[1]) Diese Zeitschrift **28**, 362.

stets ein ganz klares Filtrat erhält. Von letzterem bringt man 5 *cc*, entsprechend 0,5184 *g* Fett, in den Entwicklungskolben des Gasvolumeters und oxydirt wie beschrieben. Die gefundenen Cubikcentimeter Kohlensäure dividirt durch 4 geben direct die Procente an.

Beispiel. 5,184 *g* Schweinefett ergaben 14,8 *cc* Kohlensäure = 3,7 % Glycerin.

Die Resultate stimmen sehr gut unter einander überein und die ganze Bestimmung einschliesslich der Verseifung lässt sich bequem in 70—80 Minuten ausführen.

Heilbronn a. N., Chem. Laboratorium des Verfassers.

Arsenige Säure und Kaliumpermanganat.

Ein maassanalytischer Versuch.

Von

Dr. phil. **Ludwig Vanino.**

Versetzt man eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von arseniger Säure mit übermangansaurem Kali, so zeigt sich bei der Einwirkung von letzterem Reagens trotz saurer Reaction eine Braunfärbung, welche davon herrührt, dass Kaliumpermanganat, wie schon Gmelin in seinem Handbuch 4. Auflage, Bd. II, Seite 640 angibt, nicht sofort vollständig zu Oxydul reducirt wird. Dadurch wird allerdings das Erkennen der Endreaction erschwert, allein meine Untersuchungen haben ergeben, dass bei Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen eine quantitative Bestimmung möglich und dass die Waitz'sche Annahme, durch das Auftreten verschiedener Farbennuancen werde die Erklärung der Endreaction zu sehr in das Belieben des Arbeiters gestellt, nicht so ganz zutreffend ist. Allerdings tritt, wenn man die Reaction in der Kälte vornimmt, zuerst eine gelbe, dann rothe, darauf dunkelbraunrothe Färbung ein, bevor die charakteristische Rothviolettfarbe erreicht wird, erwärmt man dagegen auf dem Wasserbade und versetzt in der Wärme mit Permanganat, so tritt anfangs sofortige Entfärbung ein, später erst nach einigem Erhitzen und der richtige Farbenton lässt sich trotz Braunfärbung bei einiger Uebung leicht erkennen, da der geringste Ueberschuss von Kaliumpermanganat eine violette Rothfärbung erzeugt. Eine fast ähnliche Erscheinung kann man bei einer mit Salz-

säure, Phosphorsäure und Salpetersäure versetzten Lösung beobachten. Ich bin nun im Laufe der Untersuchungen zu dem Resultate gekommen, dass bei der Bestimmung der arsenigen Säure mittelst Kaliumpermanganats in Bezug auf den Zusatz von Schwefelsäure gewisse Grenzen einzuhalten sind, und dass die Reaction bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure am glattesten verläuft, dass dagegen steigende Mengen von Schwefelsäure den Endpunkt der Reaction nicht nur in unangenehmer Weise beeinflussen, sondern das Ende der Reaction vollständig unsichtbar machen. Arbeitet man nämlich in stark concentrirter Schwefelsäure, so tritt nach momentaner Entfärbung die Bildung eines anfänglich grünen, dann violett gefärbten Liquidums ein, welche Färbung wahrscheinlich davon herrührt, dass in stark concentrirter Lösung sich Manganisulfat bildet, das sich nach einiger Zeit unter Umständen in ein Gemenge von Manganosulfat und Mangansuperoxyd zersetzt. Bei genauen quantitativen Versuchen ist es daher stets nöthig, die Reaction in der Wärme auszuführen. Es erübrigt mir nur noch die Bedingungen etwas näher zu erläutern, unter denen genaue Resultate erzielt werden.

Für die im Folgenden ausgeführten Versuche wurde eine Lösung von arseniger Säure benutzt, welche in einem Cubikcentimeter 0,00990 g arsenige Säure enthielt — also eine $^{2}/_{10}$ Normal arsenige Säurelösung. Die in verschiedenen Mengen zur Anwendung kommende Lösung wurde vor der Bestimmung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade bis zu 70° C. erwärmt und dann unter wiederholtem Erwärmen mit $^{1}/_{10}$ Kaliumpermanganat titrirt. Bei dieser Art der Ausführung tritt anfänglich sofortige Entfärbung ein, später erst nach längerem Erhitzen. Gegen das Ende der Reaction zeigt der einfallende Tropfen längere Zeit Rothfärbung und eine bleibende Rothfärbung, die auch beim Erwärmen nicht mehr verschwindet, gibt uns das Ende der Titration an. Wenn man also eine 10 procentige Schwefelsäure anwendet, so wären bei 20 *cc* einer $^{1}/_{10}$ Permanganatlösung ungefähr 1,2 *cc* nöthig. Es hat sich nun im Laufe der verschiedenen Untersuchungen gezeigt, dass zur Erlangung befriedigender Resultate und zur glatten Ausführung der Reaction überschüssige Schwefelsäure angewandt werden muss. Dieser Umstand ist, wie ich schon eingangs meiner Abhandlung erwähnte, von principieller Bedeutung.

Unter Einhaltung obiger Bedingungen habe ich nun folgende Analysen ausgeführt.

I. Versuch.

12 *cc* obengenannter Lösung von arseniger Säure mit 4 *cc* verdünnter Schwefelsäure versetzt, verbrauchten 24,1 *cc* $^1/_{10}$ Permanganatlösung, ein zweiter, dritter und vierter Versuch erforderte 24,2 *cc* Permanganat.

Mittel 24,175 *cc* = 0,1196 *g* As_2O_3.

Die Controltitration mit Jod ergab folgendes Resultat:

1 *cc* $^1/_{10}$ Jodlösung = 0,00495 *g* As_2O_3.

Verbraucht wurden 24 *cc* $^1/_{10}$ Jodlösung = 0,1188 *g* As_2O_3.

In Procenten ausgedrückt ergab die Jodtitration 0,990 %

die Permanganatmethode = 0,996 %.

II. Versuch.

10 *cc* der gleichen Lösung erforderten genau 20 *cc*, die weiteren Titrationen ergaben den Verbrauch von 20,3, 20,2, 20,2 *cc* $^1/_{10}$ Permanganatlösung.

Mittel = 20,17 *cc* = 0,0998 *g* As_2O_3.

Die jodometrische Bestimmung ergab folgendes Resultat:

1. Titration = 20 *cc*
2. « = 20 *cc* = 0,0990 *g* As_2O_3.

In Procenten ergab die Jodmethode . . . . . 0,990 %.

« « « « Permanganatmethode 0,998 %.

III. Versuch.

Zur Titration von 20 *cc* einer anderen Lösung von arseniger Säure wurden 13,6 *cc* $^1/_{10}$ Jodlösung, 13,7 und 13,9 *cc* Permanganatlösung verbraucht.

Es ergab somit

die Jodtitration einen Gehalt von . . . . 0,0673 *g* As_2O_3 = 0,3365 %

die Permanganattitration einen Gehalt von 0,0683 *g* As_2O_3 = 0,3415 %

Zu den weiteren Versuchen benutzte ich die officinelle Fowle'sche Lösung.

10 *cc* derselben erforderten 19,7 *cc* Permanganat = 0,097515 *g* As_2

Die Titration mit Jod ergab ebenfalls einen Verbrauch von

19,7 *cc* Jodlösung = 0,097515 *g* As_2O_3.

20 *cc* erforderten 39,6 *cc* Permanganat, 3 weitere Titrationen erg im Mittel 39,65 *cc* = 0,09810 *g* As_2O_3.

Wie ersichtlich gibt das Verfahren constante Zahlen, selb ständlich sind bei der Ausführung die vorgeschriebenen Beding

sorgfältig zu beachten. Der Vortheil der Methode liegt in dem Umstande, dass sie billiger zu stehen kommt als die bis jetzt übliche Jodmethode, ferner dass die als Maassflüssigkeit benutzte Permanganatlösung zugleich Indicator ist, während wir uns bei der Jodtitration der höchst unbeständigen Stärkelösung als Indicator bedienen müssen. Nicht unerwähnt möchte ich lassen, dass die Maassflüssigkeit nach Bruno Grützner[1]), der eingehende Studien über die Haltbarkeit von Permanganatlösungen gemacht hat, eine ausserordentliche Titerbeständigkeit besitzt. Obengenannter Forscher ist zu dem Resultate gekommen, dass eine Lösung 1:1000 sich während eines ganzen Jahres, dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, gar nicht veränderte.

Der Nachtheil der Methode liegt in der verhältnissmässig langsamen Ausführung und in der für das ungeübte Auge nicht scharf hervortretenden Endreaction. Auch diesem Uebelstande kann abgeholfen werden, wenn man sich eines Ueberschusses von Permanganat bedient, welchen man dann mit einer genau eingestellten Wasserstoffsuperoxydlösung zurücktitrirt. Es ist dies somit eine Methode, welche nicht direct die arsenige Säure, sondern die im Ueberschuss vorhandene Permanganatlösung feststellt. Die Ausführung der Bestimmung gelingt in kurzer Zeit und in höchst einfacher Weise. Der Endpunkt der Titration zeigt sich mit vollkommen einwurfsfreier Schärfe.

Zur praktischen Ausführung der Methode bringt man zu der die arsenige Säure enthaltenen Flüssigkeit eine entsprechende Menge verdünnte Schwefelsäure und versetzt die Lösung nach und nach mit Permanganat, und zwar so lange, bis dieselbe eine intensiv bleibende Rothfärbung besitzt. Hierauf titrirt man mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung zurück und fährt mit der Titration so lange fort, bis die zuerst rothgefärbte Lösung vollständig farblos geworden ist.

Man zieht dann von der Gesammtzahl der bei dem Versuche hinzugesetzten Chamäleonlösung die bis zur Entfärbung erforderlichen Cubikcentimeter ab und multiplicirt die sich ergebende Zahl mit dem Titer der arsenigen Säure.

Hat man zum Beispiel bis zur bleibenden Rothfärbung 20 *cc* Permanganatlösung verbraucht, bis zur vollständigen Entfärbung 10 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung, von welcher 1 *cc* = 1 *cc* Permanganatlösung

---

[1]) Diese Zeitschrift **32**, 334.

ist, so ergibt sich durch eine einfache Multiplication von 10 mit 0,00495 der Gehalt der Flüssigkeit an arseniger Säure.

Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultate sind die Folgenden:

I. 10 *cc* $^1/_{10}$ arsenige Säurelösung mit 20 *cc* verdünnter 10 procentiger Schwefelsäure und 20 *cc* Permanganatlösung versetzt, erforderten bis zur vollständigen Entfärbung 10 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung. 1 *cc* $^1/_{10}$ Permanganatlösung = 1 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung also

10 *cc* = 0,0495 *g* As_2O_3. In Procenten 0,495 %.

Zwei weitere Titrationen ergaben das gleiche Resultat, ebenso eine Jodtitration.

II. 15 *cc* obengenannter Lösung mit 30 *cc* Schwefelsäure und 30 *cc* Permanganat versetzt, erforderten 15 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung, zwei weitere Titrationen ergaben einen Verbrauch von 15, beziehungsweise 15,25 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung.

Mittel = 30 — 15,08 = 14,92 *cc* = 0,07385 *g* As_2O_3.

In Procenten 0,492 %.

Die Controltitration mit Jod ergab einen Verbrauch von 15 *cc*.

III. 20 *cc* mit 30 *cc* Schwefelsäure und 40 *cc* Permanganat versetzt, erforderten 20,2 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung, zwei weitere Titrationen ergaben einen Verbrauch von 20,3 beziehungsweise 20,2 *cc* Wasserstoffsuperoxyd.

Mittel = 40 — 20,23 = 19,77 *cc* = 0,09786 *g* As_2O_3.

In Procenten 0,489 %.

Der Liquor Kalii arsenicosi der Pharmakopöe ergab ebenfalls vollkommen befriedigende Resultate. Verbraucht wurden im Mittel 10,25 *cc* Wasserstoffsuperoxyd.

Angewandt wurden 5 *cc* arsenige Säurelösung, 10 *cc* verdünnte Schwefelsäure und 20 *cc* Permanganat.

Verbraucht wurden 10,2 *cc* Wasserstoffsuperoxyd.

Angewandt wurden 5 *cc* arsenige Säurelösung. 10 *cc* verdünnte Schwefelsäure und 20 *cc* Permanganat.

Verbraucht wurden 10,3 *cc* Permanganat.

Mittel = 20 — 10,25 = 9,75 *cc* = 0,4826 *g* As_2O_3.

In Procenten 0,965 %.

Die Zuverlässigkeit der Methode habe ich durch die beigegebenen analytischen Belege genügend bewiesen und ich muss diese Art von Bestimmung auf Grund meiner Versuchsergebnisse als vollkommen ein-

wurfsfrei bezeichnen. Dass sie aus den schon erwähnten Gründen gewisse Vortheile vor der allgemein gebräuchlichen Jodmethode besitzt, habe ich schon hervorgehoben.

Ich werde zunächst Untersuchungen über die Bestimmung der Eisenpräparate der Pharmakopöe auf Grund dieses Verfahrens folgen lassen und die Resultate demnächst veröffentlichen.

Kaliumtetraoxalat als Urtitersubstanz für Laugen.

Von

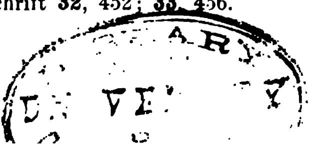
Arthur Bornträger.

Im Jahre 1892 habe ich dargelegt[1]), warum ich das Kaliumbitartrat, dessen Gebrauch zum genannten Zwecke meines Wissens H. Bornträger[2]) zuerst empfohlen hatte, als Urtitersubstanz für Laugen anderen Körpern und darunter auch dem Kaliumtetraoxalate vorziehe. Namentlich wurde in jener Abhandlung, sowie auch in früheren und späteren von mir[3]) hervorgehoben, dass das bekanntlich wasserfrei krystallisirende Bitartrat sich leicht rein erhalten lässt, kaum hygroskopisch ist und im trockenen Zustande unverändert aufbewahrt werden kann.

Vom Kaliumtetraoxalate sagte ich dagegen in jener Mittheilung, indem ich es unter den für obigen Zweck von Anderen vorgeschlagenen Substanzen aufführte, ohne es aber selbst zu empfehlen, dass gegen obige Anwendung desselben sich immerhin einwenden liesse, dass das Salz Wasser enthält (welches es bei 128 ^{0} C. abgibt) und daher verwittern könnte. Man müsste somit, wie ich hinzufügte, entweder das getrocknete Salz benutzen oder jedesmal den Wassergehalt bestimmen. Aus der Gesammtheit meiner in jener Arbeit gemachten Angaben ging ferner noch hervor, dass ich die Darstellung des Kaliumtetraoxalates im reinen Zustande keineswegs als eine leichte Aufgabe ansah.

Wells[4]) hat, im Gegensatze zu Parsons[5]), die Schwierigkeit der Darstellung des Kaliumtetraoxalates im reinen Zustande anerkannt, sowie seine Neigung zum Verwittern hervorgehoben. Die Abhandlung dieser Forscher und eine Arbeit von B. C. Hinman[6]) sind mir zunächst durch Auszüge[7]), und

1) Diese Zeitschrift **31**, 43.
2) Chemiker-Zeitung 1881, S. 519.
3) Diese Zeitschrift **25**, 327; Zeitschrift f. angew. Chem. 1894, S. 54.
4) Journal of analytical and applied Chemistry **6** (1892), 191.
5) Daselbst S. 375.
6) Daselbst S. 435.
7) Diese Zeitschrift **32**, 452; **33**, 456.



zwar die letztere erst kürzlich bekannt geworden. Ich habe die Mittheilungen später übrigens auch im Originale gelesen. Hinman kommt auf Grund eigener Untersuchungen, welche solche von W. Frear[1]) bestätigen, zu dem Schlusse, dass das Kaliumtetraoxalat sich nicht als Urtitersubstanz eignet, weil seine Darstellung in reinem Zustande grosse Schwierigkeiten darbietet. Ferner hebt er hervor, dass das Salz im trockenen Zustande stark hygroskopisch ist und im wasserhaltigen zum Verwittern neigt.

Was Hinman's Versuche über das Verhalten des Salzes bei 128 ° C. anbelangt, so bemerke ich, dass ich selbst keine Versuche über das Trocknen des Tetraoxalates angestellt hatte, sondern die Angabe, das Salz verliere bei 128 ° C. sein Krystallwasser, anerkannt guten Werken[2]) entnommen hatte, deren eines (siehe Gmelin loc. cit.) sie Berzelius zuschreibt. Hiermit weise ich ausdrücklich jedwede Verantwortlichkeit für jene Angabe zurück, ohne diese übrigens vorläufig kritisiren zu wollen.

Gabinetto di Tecnologia della R. Scuola Superiore di Agricoltura in Portici.

Neue Ventilpipette.

Von

Oscar Bock.

Der in Fig. 34, S. 433, dargestellte Apparat ist ein Stechheber, beziehungsweise eine Pipette, und kann — wenn nöthig — tarirt werden. Die Grössenverhältnisse können je nach der Verwendungsweise verschieden gewählt werden. Behufs bequemer vollständiger oder theilweiser mechanischer Füllung und Entleerung ist die Pipette mit einem durch den Daumen oder Zeigefinger leicht zu bewegenden Stabventil versehen.

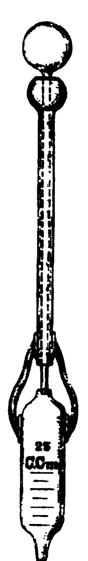
Der eigentliche Pipettenkörper, welcher sich oben und unten kegelförmig verengt, ist durch drei Arme in der Weise mit einem Rohr verbunden, dass zwischen der unteren Rohrmündung und dem Pipetten-

[1]) U. S. Departement of Agriculture, Division of Chemistry, Bullet. No. 31. Proceedings of the Eigth Annual Convention of the Association of Official Agricultural Chemists, August 13, 14 and 15, 1891, p. 131; diese Zeitschrift **33**, 456.

[2]) Gmelin, Handbuch der Chemie, Bd. IV (1848), S. 831; Wurtz, Dictionnaire de Chemie pure et appliquée, T. II, S. 680; Watts, Dictionary of Chemistry, Edit. 2., Vol. IV (1883), S. 264.

körper ein freier Raum bleibt. Das Rohr ist an seinem oberen Ende behufs bequemeren Haltens kugelförmig erweitert und dient zur Aufnahme eines an seinem oberen Ende mit einer Kugel, Platte oder sonst einer ähnlichen Einrichtung versehenen Stabes, welcher unten zu einem Ventilkegel ausgebildet ist und in einen entsprechenden in der Pipette befindlichen Ventilsitz passt.

Fig. 34.



Die Handhabung der Pipette ist eine sehr einfache. Man erfasst sie mit der rechten Hand am oberen mit Wulst versehenen Theil des Ventilrohres und drückt mit dem Daumen oder Zeigefinger gegen die Verstärkung der Ventilstange, wodurch sich diese vom Ventilsitz hebt. Taucht man darauf den Pipettenkörper in die zu entnehmende Flüssigkeit, so dringt diese in den Pipettenkörper ein, während die verdrängte Luft aus dem geöffneten Ventil entweicht. Befindet sich das gewünschte Flüssigkeitsquantum im Pipettenkörper, so lässt man die Ventilstange auf den Ventilsitz heruntersinken, wodurch ein vollständig luftdichter Abschluss erreicht wird, so dass man sogar im Stande ist, die Pipette in schräge Lage zu bringen, ohne dass ein Flüssigkeitsverlust eintritt. Soll die Flüssigkeit nun wieder aus der Pipette entfernt werden, so hat man nur nöthig, die Ventilstange wieder mit dem Daumen oder Zeigefinger zu heben, worauf die Flüssigkeit sofort unten abfliesst.

Durch schnelles Heben und Fallenlassen der Ventilstange kann man ganz nach Belieben auch nur einzelne Tropfen austreten lassen.

Für besondere Zwecke kann der Ventilstab, wenn erforderlich, aus Aluminium oder aus Hartgummi hergestellt werden.

Die vorstehend beschriebene Ventilpipette habe ich zur Eintragung als D. R. G. M. angemeldet.

Kiel, 24. Juni 1895.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber den Nachweis und die quantitative Bestimmung des chlorsauren Kalks im Chlorkalk.

Von

R. Fresenius.

Schon im frisch bereiteten Chlorkalk findet sich öfters chlorsaurer Kalk, und zwar dann, wenn das Kalkhydrat, auf welches das Chlor einwirkte, kohlensauren Kalk enthielt. Es wird in dem Fall unterchlorige Säure frei, welche sich bekanntlich rasch unter Bildung von Chlorsäure zersetzt. Lunge und Schoch[1]) fanden in einem sehr sorgfältig zubereiteten Chlorkalk 0,20 % Chlor in Form von Chlorat. — Im aufbewahrten Chlorkalk aber findet sich fast immer chlorsaurer Kalk, wie dies aus den Versuchen Pattinson's[2]) hervorgeht. Derselbe bewahrte in je 12 verschlossenen Fläschchen von 120 *g* Inhalt Proben desselben Chlorkalks bei 21,1 und 26,6 ° C. ein Jahr lang auf und bestimmte alle Monat den Gehalt an Chlorsäure in je einem Fläschchen. Der Gehalt an in Form von Chlorat vorhandenem Chlor nahm bei den bei 21,1 ° C. aufbewahrten Proben von 0,09 bis 0,43 %, bei den bei 26,6 ° C. aufbewahrten bis 1,37 % zu. Der auffallende Umstand, dass bei der ersten Serie die im April, Mai, Juni und Juli untersuchten Proben keine Chlorsäure enthielten, und dass in der zweiten Serie in den Monaten April und Mai nur Spuren von Chlorsäure gefunden wurden, sowie die Beobachtung, dass sich bei der zweiten Serie im October 1,45, im November 1,29 und im December 1,37 % Chlor in Form von Chlorat fanden, dürfte sich wohl aus der Art, wie die Chlorsäure bestimmt wurde, erklären lassen. Pattinson versetzte nämlich die in Wasser vertheilte Chlorkalkprobe mit wässriger schwefliger Säure, erhitzte zum Sieden, fügte, nach Entfernung des grössten Theiles der im Ueberschuss vorhandenen schwefligen Säure, zu vollständiger Entfernung derselben noch einige Tropfen Salpetersäure zu, neutralisirte mit kohlensaurem Kalk, bestimmte das Gesammtchlor durch Titration mit Silberlösung und zog von diesem die Summe des bleichenden und des in Form

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin. 1887, S. 1477.

[2]) Journ. of the Society of chem. Industry 1888, S 188.

on Chlorid vorhandenen Chlors ab. Es wurde also das in sehr kleiner Ienge vorhandene Chlor des Chlorates aus der Differenz bestimmt,)mit nach einer Methode, bei welcher die unvermeidlichen Ungenauigeiten bei der Bestimmung des in grosser Menge vorhandenen bleichenden hlors und des Chlors im Chlorid die Genauigkeit der Bestimmung der ı kleiner Menge vorhandenen Chlorsäure sehr beeinträchtigen mussten.

Da nun die Frage öfter an den Chemiker herantritt, ob ein Chloralk chlorsauren Kalk enthalte und wie gross dessen Menge sei, habe :h mich bemüht, ein Verfahren zu ermitteln, welches directen Nachweis nd quantitative Bestimmung vorhandenen Chlorates auf einfache Art estattet.

Es beruht auf der Thatsache, dass unterchlorigsaure Salze durch ssigsaures Bleioxyd unter Bildung von Bleihyperoxyd zersetzt werden, ährend chlorsaure Salze unverändert bleiben, und wird zweckmässig in ılgender Weise ausgeführt.

Man reibt 20 *g* des Chlorkalks mit wenig Wasser fein ab, setzt ach und nach mehr Wasser zu, schlämmt Alles in einen Literkolben, illt bis zur Marke auf, schüttelt gut durch, lässt absitzen, filtrirt urch ein trockenes Filter und verwendet 50 *cc* des Filtrates zur rüfung auf Chlorsäure oder zur quantitativen Bestimmung derselben.

Gleichgültig, ob man das eine oder das andere Ziel im Auge hat, ersetzt man die abgemessenen 50 *cc* der Lösung in einer Kochflasche ıit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd in einigem Ueber:huss. Es entsteht ein anfangs weisser, aus Chlorblei und Bleioxydydrat bestehender Niederschlag, der aber in Folge der Einwirkung es unterchlorigsauren Kalks auf das Chlorblei bald gelb und unter 'reiwerden von Chlor braun wird, also in Bleihyperoxyd übergeht:

$$Ca(ClO)_2 + PbCl_2 = PbO_2 + CaCl_2 + Cl_2.$$

Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so fügt man noch etwas Bleiuckerlösung zu, um sicher zu sein, dass dieselbe im Ueberschuss vorıanden ist, und setzt, falls hierdurch noch eine Fällung entstehen sollte, reitere Bleilösung zu. Lässt man nun die Mischung, zweckmässig in icht verschlossener Kochflasche, unter öfterem Umschütteln stehen, so erliert sich allmählich der Chlorgeruch, indem ein Theil des Chlors bdunstet, der grösste Theil aber — einwirkend auf das im Ueberschusse orhandene essigsaure Bleioxyd — Chlorblei, Bleihyperoxyd und freie ssigsäure liefert.

$$2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + Cl_2 + 2\,H_2O = PbCl_2 + PbO_2 + 4\,C_2H_4O_2.$$

Nach 8—10 Stunden ist der Geruch nach Chlor vollständig verschwunden.

Handelt es sich nun bloss um den Nachweis der Chlorsäure, so filtrirt man den Niederschlag ab, fällt aus dem Filtrate das Bleioxyd durch in geringem Ueberschusse zugesetzte verdünnte Schwefelsäure, filtrirt, versetzt das Filtrat mit einer geringen Menge Indigolösung und fügt dann tropfenweise ein wenig einer Auflösung von schwefliger Säure in Wasser zu. Ist Chlorsäure zugegen, so wird dieselbe durch die schweflige Säure reducirt und die niedrigeren Sauerstoffstufen des Chlors oder, wenn die Reduction weiter fortgeschritten ist, das Chlor zerstören das Indigblau. Dass man nicht zu viel schweflige Säure zusetzen darf, ergibt sich leicht, wenn man bedenkt, dass in dem Falle die Wirkung des Chlors aufgehoben wird, weil dann unter Wasserzersetzung und Bildung von Schwefelsäure das Chlor in Chlorwasserstoffsäure übergeht.

Von der Thatsache, dass sich bei dem beschriebenen Verfahren nicht etwa Chlorsäure bildet, überzeugte ich mich dadurch, dass ich wiederholt Chlorkalklösungen darstellte durch Vermischen von Chlorwasser mit überschüssiger Kalkmilch, Filtriren und Behandeln des Filtrates mit Bleizuckerlösung, wie oben angegeben. In den auf diese Weise dargestellten Chlorkalklösungen liess sich nie Chlorsäure nachweisen.

Soll vorhandene Chlorsäure quantitativ bestimmt werden, so wäscht man den aus Bleihyperoxyd und Chlorblei bestehenden Niederschlag aus, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt, concentrirt die Waschwasser etwas durch Abdampfen, vermischt sie mit dem Filtrate, versetzt die Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss, filtrirt nach einiger Zeit den aus kohlensaurem Bleioxyd und kohlensaurem Kalk bestehenden Niederschlag ab, filtrirt, wäscht aus, verdampft auf dem Wasserbade fast zur Trockne, bringt in ein geeignetes Kölbchen und bestimmt die Chlorsäure nach Bunsen durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, Einleiten des entwickelten Gases in Jodkaliumlösung und Bestimmen des in Freiheit gesetzten Jods mit unterschwefligsaurem Natron, oder nach der modificirten Methode von Finkener[1]). Ob man nach einer oder der andern Methode arbeitet, immer entsprechen 6 Aequivalente in Freiheit gesetztes Jod einem Aequivalent Chlorsäure.

---

[1]) Meine Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., I., S. 532 und 533.

Bestimmung des Urans in Phosphorsäure und Arsensäure enthaltenden Erzen.

Von

R. Fresenius und **E. Hintz.**

Bei der Bestimmung des Urans in Phosphorsäure, Arsensäure, Kupfer und Eisen enthaltenden Erzen unter Anwendung der gewöhnlichen Methoden ergaben sich mancherlei Schwierigkeiten; denn erstens gelang es nur nach wiederholten Fällungen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung den im Wesentlichen aus Schwefelarsen, Schwefelkupfer und Schwefel bestehenden Niederschlag frei von Uran zu erhalten, und zweitens erschwerte die Anwesenheit von Phosphorsäure die Trennung des Eisens vom Uran in hohem Maasse.

Es musste daher eine Methode gesucht werden, das Uran aus saurer Lösung zu fällen, um so eine Scheidung von Phosphorsäure und Arsensäure zu bewirken. Hierzu schien Fällung mit Ferrocyankalium ein geeignetes Mittel zu bieten. Bewirkt man aber damit die Fällung des Urans auf gewöhnliche Weise, so ergibt sich, dass der Niederschlag von Uranferrocyanid sich kaum absetzt und nicht abfiltriren lässt. Sättigt man aber nach Zusatz des Ferrocyankaliums die Flüssigkeit mit Chlornatrium, so setzt sich der Niederschlag rasch ab, lässt sich gut abfiltriren und mit Chlornatrium enthaltendem Wasser auswaschen.

Auf dieser Grundlage lässt sich nun die Bestimmung des Urans in Erzen, welche die Ausführung der Analyse erschwerende Bestandtheile, wie die oben angeführten, enthalten, in folgender Weise ohne Schwierigkeit bewerkstelligen.

Man scheidet zunächst aus der salpetersauren, salzsauren oder Königswasserlösung die Kieselsäure wie üblich ab, versetzt die schwach salzsaure Lösung mit Ferrocyankalium im Ueberschuss und sättigt die Flüssigkeit mit Chlornatrium. Der sich bald absetzende Niederschlag, welcher Uran-, Kupfer- und Eisen-Ferrocyanid enthält, wird erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit Chlornatrium enthaltendem Wasser vollständig ausgewaschen und hierauf mit verdünnter Kalilauge ohne Erwärmen behandelt. Nachdem sich die Umsetzung der Ferrocyanide vollzogen hat und die Oxydhydrate sich abgesetzt haben, giesst man die Flüssigkeit durch ein Filter ab, wäscht noch einmal mit Wasser durch Decantation

aus, bringt sie mit etwas Chlorammonium und Ammoniak enthaltendem Wasser auf ein Filter und wäscht sie mit solchem ohne Unterbrechung aus, bis im anzusäuernden Filtrate Ferrocyankalium nicht mehr nachzuweisen ist.

Man behandelt alsdann die Oxydhydrate mit Salzsäure. Dieselben lösen sich, sofern die beschriebenen Operationen richtig ausgeführt wurden, vollständig. Bliebe ein unlöslicher Rückstand von Ferrocyaniden, so müsste dieser nach dem Auswaschen wieder, wie oben angegeben, mit Kalilauge etc. behandelt werden.

Die Lösung der Metallchloride, welche, wenn der Niederschlag der Ferrocyanide gut ausgewaschen worden ist, keine Phosphorsäure und Arsensäure mehr enthält, concentrirt man, wenn nöthig, stumpft den grössten Theil der freien Säure mit Ammon ab, versetzt die noch klare Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammon in mässigem Ueberschuss, lässt längere Zeit stehen, filtrirt das ungelöst gebliebene Eisenoxydhydrat ab, wäscht es mit etwas kohlensaures Ammon enthaltendem Wasser aus, erhitzt das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat, um den grössten Theil des kohlensauren Ammons zu entfernen, säuert mit Salzsäure an, wobei sich der beim Kochen entstandene gelbliche, flockige, einen Theil des Urans enthaltende Niederschlag wieder löst und fällt unter Erhitzen das in der Lösung noch vorhandene Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Wir bemerken, dass das Kupfersulfid stets frei von Uran erhalten wurde. Die von ersterem abfiltrirte Flüssigkeit wird concentrirt, das Uran mit Ammon abgeschieden und das gefällte Uranoxydhydrat zunächst durch Glühen im unbedeckten Tiegel in Uranoxyduloxyd übergeführt und als solches gewogen. Zur Controle führt man dasselbe dann durch Glühen im Wasserstoffstrome in Uranoxydul über und bestimmt dessen Gewicht ebenfalls.

Zur Prüfung der Methode diente eine wässrige Lösung von reinem salpetersaurem Uranoxyd. In abgewogenen Mengen derselben wurde der Urangehalt nach zwei bekannten Methoden bestimmt. Erhalten wurden folgende Resultate:

1. Fällung mit Ammon.

25,280 *g* Uranlösung lieferten:

0,2902 *g* Uranoxyduloxyd, entsprechend 0,2464 *g* Uran,
beziehungsweise 0,2792 *g* Uranoxydul, entsprechend 0,2464 *g* Uran,
25 *g* der Uranlösung enthalten demnach 0,2437 *g* Uran.

2. Fällung mit Quecksilberoxyd.[1])

50,650 g Uranlösung lieferten:

0,5817 g Uranoxyduloxyd, entsprechend 0,4939 g Uran, beziehungsweise 0,5600 g Uranoxydul, entsprechend 0,4941 g Uran,

25 g der Uranlösung enthalten demnach 0,2438 g Uran, beziehungsweise 0,2439 g Uran.

Nunmehr wurde zunächst in derselben Uranlösung das Uran mit Ferrocyankalium gefällt und das Uranferrocyanid in oben beschriebener Weise in Uranoxyduloxyd und dann in Uranoxydul übergeführt und gewogen.

25,250 g Uranlösung lieferten:

0,2889 g Uranoxyduloxyd, entsprechend 0,2453 g Uran, beziehungsweise 0,2782 g Uranoxydul, entsprechend 0,2454 g Uran,

25 g der Uranlösung enthalten demnach 0,2430 g Uran.

Diese Resultate beweisen, dass die nach der Ferrocyankalium-Methode erhaltenen Oxyde des Urans kein Kali enthielten, was auch schon aus dem Aussehen derselben geschlossen werden konnte.

Zur weiteren Controle versetzte man 50,720 g der Uranlösung mit einer Lösung von 0,2289 g schwefelsaurem Kupferoxyd, 0,329 g phosphorsaurem Natron, 0,1305 g Arsensäure, einer abgemessenen Menge Eisenchloridlösung, 0,050 g Eisen enthaltend, und etwas verdünnter Salzsäure und vollführte die Abscheidung und Bestimmung des Urans genau nach der oben beschriebenen Methode.

Man erhielt 0,5827 g Uranoxyduloxyd, entsprechend 0,4947 g Uran, beziehungsweise 0,5617 g Uranoxydul, entsprechend 0,4956 g Uran.

Aus ersterem berechnet sich der Gehalt an Uran in 25 g der Lösung zu 0,2438 g, aus letzterem zu 0,2443 g.

Die Resultate der Controlanalysen sind somit als vollkommen befriedigende zu bezeichnen.

[1]) Alibegoff, diese Zeitschrift **26**, 633.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **W. Schranz**.

Beiträge zur Kenntniss der Linienspectren hat I. R. Rydberg[1]) geliefert. Ferner sind von H. Kayser und C. Runge[2]) über den gleichen Gegenstand Publicationen erschien. Wir können diese Arbeiten, die einen kürzeren Auszug nicht gestatten, hier nur erwähnen. Ebenso müssen wir uns darauf beschränken auf die von H. Kayser und C. Runge[3]) veröffentlichten Artikel »Ueber die Spectren von Zinn, Blei, Arsen, Antimon und Wismuth« zu verweisen.

Ueber eine Differentialmethode mit streifender Incidenz zur Bestimmung der Unterschiede der Lichtbrechungsverhältnisse von Flüssigkeiten hat W. Hallwachs[4]) Versuche angestellt. Die Arbeit ist eine Fortsetzung früherer Mittheilungen[5]), wir können hier nur darauf aufmerksam machen.

Auf einige häufig vernachlässigte Fehlerquellen beim analytischen Arbeiten macht H. Droop-Richmond[6]) aufmerksam. Der Verfasser weist zunächst auf die unstatthafte Art hin, Gewichte auf den Wagschalen liegen zu lassen und den Gewichtssatz geöffnet zu lassen, wodurch mit der Zeit Fehler bei Analysen entstehen, ferner empfiehlt er die Prüfung der Einstellung der Wage auf den Nullpunkt. Bei der Prüfung eines Gewichtssatzes fand Richmond zwischen angeblichem und wirklichem Gewicht nicht unerhebliche Differenzen. Den Einfluss derselben erläutert er an einer Kupferbestimmung im Kupfervitriol, die Abweichung beträgt z. B. bei demselben auf $Cu\,SO_4 + 5$ aq. umge-

1) Annalen d. Physik u. Chemie [N. F.] **50**, 625 und **52** 119.
2) Daselbst [N. F.] **52**, 114.
3) Daselbst [N. F.] **52**, 93. Vergl. diese Zeitschrift **32**, 573.
4) Daselbst [N. F.] **50**, 577.
5) Diese Zeitschrift **33**, 347.
6) The Analyst **19**, 99.

rechnet 1 %. Die Prüfung eines Gewichtssatzes kann am besten nach der Methode von Gauss ausgeführt werden.

Die Belastung spielt ebenfalls eine Rolle in Bezug auf Verschiebung des Nullpunktes der Wage. Es mag dies aus den hier folgenden Daten hervorgehen.

Belastung in Grammen auf jeder Schale.	Nullpunkt in Milligrammen.
0 Gramm	0,0
1 "	+ 0,3
2 "	+ 0,6
5 "	+ 1,0
10 "	+ 1,2
20 "	+ 1,7
50 "	+ 3,6

Bei den gewöhnlichen Analysen schliessen diese Abweichungen allerdings keinen in Betracht kommenden Fehler ein, der Verfasser meint nur, man solle kein Resultat auf die dritte Decimale angeben, da diese nicht mehr genau sei.

Die wohl in den meisten Laboratorien vernachlässigte Reduction auf den luftleeren Raum schliesst gleichfalls eine Fehlerquelle ein, sie macht sich besonders (nach den Angaben des Verfassers) bei der Bestimmung des specificischen Gewichts concentrirter Säuren in der vierten Decimale geltend, ferner auch bei der Bestimmung der Schwefelsäure für Normallösung, wenn man schwefelsauren Baryt zur Wägung bringt oder bei Salzsäure, wenn man Chlorsilber zur Wägung bringt. Der Fehler beträgt hier 0,1 %.

Die Aenderung des Werthes der Normalflüssigkeiten durch Temperaturänderung zeigt folgende Tabelle, die Temperatur von 15° ist als Normaltemperatur angenommen.[1])

Temperatur	Werth in *cc.*
10°	100,12
15°	100,00
20°	99,85
25°	99,69
30°	99,52

[1]) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **19**, 177 und **21**, 167.

Ein weniger beachteter Fehler, als die bereits angeführten, liegt in der Anwendung der Pipetten zur Messung von Oelen oder anderen dickflüssigen Lösungen. Die Pipetten sind gewöhnlich für Wasser geaicht und in den meisten Fällen auch richtig eingestellt, bei Abmessungen von Oelen, Schwefelsäure etc. macht sich jedoch die Viscosität bemerkbar und man hat, wenn man sonst noch so sorgfältig gearbeitet hat, doch nicht die gewünschte Anzahl von Cubikcentimetern, da mehr in der Pipette zurückbleibt, wie beim Wasser.

Einen weiteren Fehler constatirte Richmond bei der Stellung einer Normal-Barytlösung. Der Gehalt derselben wurde nach verschiedenen Methoden bestimmt: Wägung als schwefelsaurer Baryt, Titration mit Normal-Salzsäure, Normal-Oxalsäure und Normal-Schwefelsäure. In letzterem Fall erhielt der Verfasser niedrigere Werthe als sonst, er erklärt sich diesen Umstand durch Mitfällung von Baryumhydroxyd bei der Entstehung des Niederschlags.

Am Schlusse seiner Arbeit macht Richmond noch auf die zerstörenden und reducirenden Verbrennungsgase des Bunsenbrenners aufmerksam. Er erinnert an die bekannte Zerstörung von Platin und bemerkt, dass geglühtes Kupferoxyd gewöhnlich weniger Sauerstoff enthalte, als der Formel entspricht, das Gleiche ist beim Glühen von Manganoxyduloxyd der Fall. Die letzten Fehler werden vermieden, wenn man das Glühen in einer Muffel vornimmt.

Zur Bestimmung von chemisch gebundenem Wasser empfehlen P. Jannasch und J. Locke Erhitzung der Substanz mit trocknem Bleioxyd und Auffangen des ausgetriebenen Wassers in Chloralciumröhren.

Sie haben das Verfahren zunächst zur Wasserbestimmung im Topas ausgebildet [1]).

Bleioxyd soll ein vorzügliches Aufschlussmittel für das genannte Mineral sein und deshalb auch zur Bestimmung anderer Bestandtheile des Topases Verwendung finden. Die Wasserbestimmung wird in einem Kugelrohr aus Hartglas mit angehängten Chlorcalciumröhren ausgeführt. Das Kugelrohr hat eine Länge von 26 *cm* und eine lichte Weite von etwas über 1 *cm*; die Kugel besitzt einen Inhalt von etwa 25 *cc* und befindet sich etwa 11 *cm* von dem einen Rohrende entfernt. Die Substanz 0,5—0,6 *g* wird in der Kugel mit der 6fachen Menge Bleioxyd

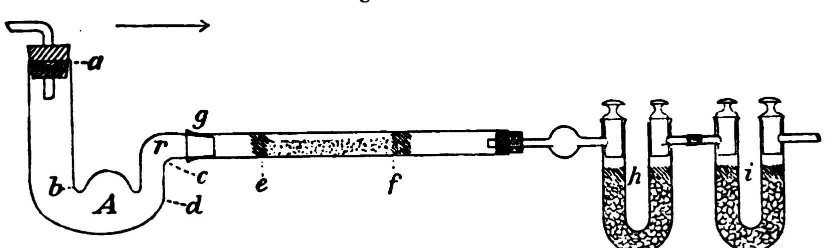
[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie 6, 168.

gemischt und in den längeren Theil des Rohres noch eine 4,5 bis 5 *cm* lange Schicht Bleioxyd eingeführt. Das kürzere Ende des Rohres ist durch einen Stopfen mit Zuführungsrohr für trockene Luft versehen, während am anderen Ende in den dieses verschliessenden Stopfen ein mit angeblasener Kugel versehenes Chlorcalciumrohr eingeschoben ist, dieses ist durch ein zweites Chlorcalcium enthaltendes Rohr ohne Kugel gegen das Eindringen von Feuchtigkeit von der anderen Seite geschützt.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes lässt man einen langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen, erhitzt den Kugelinhalt und treibt das frei werdende Wasser durch eine zweite Lampe nach dem Absorptionsrohr. Nach beendetem Aufschluss lässt man im Luftstrom erkalten.

In etwas abgeänderter Form eignet sich der eben beschriebene Apparat nach Angabe der Verfasser auch zur Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers in hygroskopischen Substanzen [1]).

Fig. 35.



Die Vorrichtung ist in Fig. 35 veranschaulicht. Der Schenkel a b des dreifach gebogenen und in der Mitte theilweise aufgeblasenen Substanzrohres aus Kaliglas hat eine Länge von 6 *cm* bei einer Weite von 1,2 *cm* im Lichten, während c d 2 *cm* lang ist. Der Inhalt des Gefässes A beträgt 25 *cc*. Bei g ist das Rohr r luftdicht eingeschliffen. Zwischen e und f liegt eine 5 *cm* lange Schicht Bleioxyd, die durch Glaswolle auf beiden Seiten zusammengehalten wird.

Beim Arbeiten mit dem Apparat erhitzt man das die Bleioxydschicht enthaltende Rohr zunächst in einem Strome trockener Luft und schliesst es nach dem Erkalten einstweilen ab. Die Substanz presst man dann zwischen Fliesspapier und bringt sie in das vorher gewogene Gefäss A, verschliesst dieses und wägt wieder. Man leitet nun einen völlig trockenen Luft-

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie **6**, 174.

strom durch den Apparat und wägt von 5 zu 5 Minuten, bis die Substanz keine Gewichtsabnahme mehr zeigt, d. h. bis sie vollkommen lufttrocken ist. Die Substanz wird nun mit der 6 fachen Menge Bleioxyd vermengt und nach raschem Zusammensetzen der Apparatentheile in trockenem Luftstrome mit etwa zollhoher Flamme, so dass das Glas nicht angegriffen wird, erhitzt.

Das Wasser aus hygroskopischen Substanzen, wie Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Thoriumbromid etc. geht nach den Angaben der Verfasser schon bei ziemlich niedriger Temperatur weg. Gleichzeitig entweichende Säuren werden durch das überschüssige Bleioxyd zurückgehalten.

Einen Apparat zur raschen Methanbestimmung in Grubenluft hat Th. Schaw construirt; v. Knorre[1]) berichtet darüber in einem Vortrage.

Das Princip des Apparates ist, festzustellen wie viel eines bekannten brennbaren Gases (Leuchtgas) man der zu untersuchenden Luft zumischen muss um ein explosives Gasgemisch zu erhalten. Es ist klar, dass je grösser die Menge des in der Luft vorhandenen Methans, um so geringer die Leuchtgaszufuhr zu sein braucht.

Der Apparat besteht aus zwei Pumpen, deren Pumpenstangen an einem Balancier (wie bei den alten Watt'schen Dampfmaschinen) angebracht sind, und zwar ist die grössere, zum Pumpen der zu untersuchenden Luft dienende, feststehend, während die kleinere Leuchtgaspumpe längs des Balanciers verschoben werden kann. Je näher sie dem Drehpunkte des Balanciers steht, um so geringer ist ihre Hubhöhe, um so kleiner also die bei einem Hub geförderte Gasmenge, die der stets gleich bleibenden, durch einen Hub der grossen Pumpe geförderten Luftmenge zugemischt wird.

Die in Kautschukbeuteln zur Untersuchungsstelle gebrachte Grubenluft wird zunächst geprüft, ob sie nicht an und für sich explosiv ist, wenn dies nicht zutrifft, pumpt man mit dem Apparat ein Gemisch von Grubenluft und Leuchtgas in einen Metallcylinder, vor dem ein Zündflämmchen brennt. Durch Verschieben der kleinen Pumpe nach dem äusseren Ende des Balanciers hin erreicht man immer kohlenwasser-

1) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses 1894, S. 276.

stoffreichere Gemenge. Ist eben eine explodirbare Mischung erreicht, so wird sie durch die Zündflamme verpufft. Dabei wird aus dem Cylinder ein Kolben vorgeschnellt, der eine Glocke trifft und so den Endpunkt anzeigt. Man kann nun aus der Stellung der kleinen Pumpe an einer auf dem Balancier angebrachten Scala ablesen wie viel Procente Methan in der Grubenluft waren.

Eine selbstthätige Quecksilberluftpumpe beschreibt F. Neesen[1]. Das aus einem Sammelgefäss durch eine Wasserstrahlpumpe aufwärts gesaugte Quecksilber fliesst durch ein seitliches Rohr nach einer Anzahl feiner Capillarröhrchen, die ihrerseits durch Verbindungsröhren zu einem Ganzen vereinigt sind. Das Quecksilber fliesst in Tröpfchen durch die feinen Capillaren abwärts, Luft mit fortreissend in ein horizontales Sammelrohr, aus dem es in das Sammelgefäss zurückgelangt, während die mitgerissene Luft durch die Pumpe von da aus dem Apparat entfernt wird.

Hinsichtlich der Einzelheiten des Spieles der Pumpe müssen wir auf das Original verweisen.

Eine Vorrichtung zur Bestimmung des Siedepunktes an Thermometern beschreibt G. Melander[2]. Das Siedegefäss ist eine drehbare horizontale Trommel und gestattet die Thermometer in verticaler und horizontaler Lage zu untersuchen. Der Wasserdampf steigt um eine das Verspritzen von Wassertheilchen verhindernde Platte in den inneren Raum eines Aufsatzes, in dem sich das Thermometer befindet. Von da steigt er abwärts in den äusseren cylindrischen Mantel und durch Oeffnungen an dessen unterem Ende in einen mit dem Siedegefäss verbundenen Kühler.

Zur Vergleichung von Thermometern bei Temperaturen von 250—600° C. eignet sich ein Bad einer geschmolzenen Mischung von Kali- und Natronsalpeter, A. Mahlke[3] beschreibt eine unter Benutzung dieses Princips construirte Vorrichtung, wie sie in der physikalisch-technischen Reichsanstalt zur Anwendung kommt. Wir können auf dieselbe hier nur hinweisen.

---

1) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **14**, 125.

2) Finska Vet. Soc. Förhandlinger **33**; durch Zeitschrift für Instrumentenkunde **14**, 139.

3) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **14**, 73.

Einige neue Formen von Quecksilberbarometern beschreibt G. Guglielmo[1]). Die von dem Verfasser[2]) früher angegebene Form eines transportablen Barometers besitzt den Uebelstand, dass der das Vacuum abschliessende Hahn doch gelegentlich eingefettet werden muss, während die neuen Formen anstatt des Hahnes eine mit Quecksilber gefüllte Capillare besitzen.

Eine zweite Verbesserung hat Guglielmo dadurch noch eingeführt, dass er an passender Stelle im Rohr die Bunte'sche Einrichtung anbrachte, um die beim Neigen des Rohres vom Quecksilber etwa mitgerissene und beim Aufrichten wieder frei gegebene Luft abzufangen.

Das früher beschriebene Refractometer von Fery[3]) hat der gleiche Verfasser mit einem äusseren Gefäss umgeben, das mit einer Flüssigkeit gefüllt ist[4]). Durch Erwärmung dieses äusseren Flüssigkeitsbades kann man auch die zu untersuchenden Körper (z. B. für gewöhnlich starre Fette) auf höhere Temperatur bringen, um dann bei dieser den Brechungsindex zu bestimmen.

Die Vorrichtung gestattet ausserdem, die Variation des Brechungsindex ein und derselben Substanz bei verschiedener Temperatur kennen zu lernen.

Sonst hat der Apparat seine frühere Construction behalten.

Ein Colorimeter mit Lummer-Brodhun'schem Prismenpaar beschreibt C. Pulfrich[5]). Es unterscheidet sich von dem von Krüss[6]) angegebenen dadurch, dass es keine gerade Durchsicht besitzt, sondern dass die Beobachtungsrichtung senkrecht zur Richtung der Lichtstrahlen, welche die gefärbten Flüssigkeiten durchsetzen, steht.

Hierdurch ist es möglich, statt der 4 von Krüss angewandten Prismen, respective geschliffenen Glaskörper, mit nur 2 auszukommen. Eines dieser Schliffstücke hat die Form des Stückes B (Fig. 3, S. 61 dieses Bandes), das andere hat einen parallelopipedischen Querschnitt, ist an einer Fläche abgeschliffen wie A (a. a. O.) und ist begrenzt durch eine der Berührungsfläche mit B parallele und durch zwei in jener

---

1) Atti de R. Acc. de Lincei. 1893, S. 474; durch Zeitschrift f. Instrumentenkunde **14**, 140.

2) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 191.

3) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 349.

4) Comptes rendus **119**, 332.

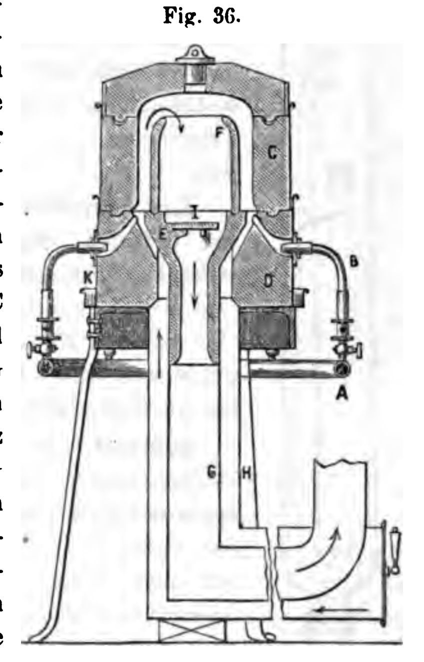
5) Zeitschrift für Instrumentenkunde **14**, 210.

6) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 60.

Zeichnung vertical erscheinende Linien. Von links her kommendes Licht wird dann am äusseren Rande durch Totalreflexion an der Hypothenusenfläche von B nach der Linse L hin gelangen und in der Mitte des Gesichtsfeldes, nachdem es an der der Berührungsfläche mit dem Prisma parallelen Fläche des parallelopipedischen Körpers reflectirt worden ist, durch diese Berührungsfläche hindurch nach L geführt.

Einen neuen Gasschmelzofen beschreibt C. Bigot[1]). Der Apparat kann sowohl zu wissenschaftlichen wie zu technischen Versuchen dienen und gestattet, vermöge seiner besonderen Construction, höhere und niedere Temperaturen zu erzielen; durch entsprechende Regulirung kann die innere Atmosphäre entweder zu einer oxydirenden oder reducirenden gemacht werden. Wie aus Fig. 36 ersichtlich, tritt das Gas durch eine Reihe von Bunsenbrennern B in das Innere des Ofens, geht zwischen der Ofenwand C und dem Aufsatz F nach oben und dann, vollständig verbrannt, durch G abwärts und gelangt durch dessen aufwärts gerichteten, hier nicht ganz gezeichneten Theil, nach aussen. G ist, wie Fig. 36 zeigt, durch ein weiteres Rohr, das mit einer Luftregulirungsklappe versehen ist, umgeben. Die Verbrennungsgase wärmen die durch diese Oeffnung eintretende Luft vor, diese mischt sich im Ofen mit dem eintretenden Gas und bewirkt dessen vollständige Verbrennung.

Fig. 36.



Die Temperatur des Ofens kann bis über die Schmelztemperatur des Porzellans gesteigert werden. Der Apparat eignet sich vorzugsweise für keramische Zwecke, ferner zum Schmelzen von Metallen, Glas, Emaillen, zum Studium von Kalk und Cement etc.; auch zur Darstellung von Mineralien und in etwas modificirter Form auch zur Cupellation. Der Apparat ist von seiner Basis K bis zum Deckel mit Sand umgeben,

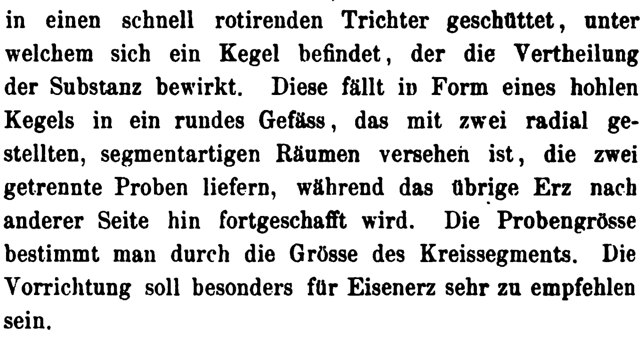
---

1) Moniteur scientifique **37**, 519.

die einzelnen Theile sind leicht abnehmbar und ersetzbar und der besseren Haltbarkeit wegen durch Eisenbänder zusammengepresst.

Eine neue automatische Vorrichtung zur Entnahme von Proben, insbesondere von Erzen, hat Clarksons[1]) construirt. Das Erz wird in einen schnell rotirenden Trichter geschüttet, unter welchem sich ein Kegel befindet, der die Vertheilung der Substanz bewirkt. Diese fällt in Form eines hohlen Kegels in ein rundes Gefäss, das mit zwei radial gestellten, segmentartigen Räumen versehen ist, die zwei getrennte Proben liefern, während das übrige Erz nach anderer Seite hin fortgeschafft wird. Die Probengrösse bestimmt man durch die Grösse des Kreissegments. Die Vorrichtung soll besonders für Eisenerz sehr zu empfehlen sein.

Fig. 37.



Eine Vorrichtung zur Verhütung des Zerspringens von Gefässen, die zur Aufnahme von unter Druck stehenden Flüssigkeiten dienen sollen, hat E. Schmoll[2]) construirt. Dieselbe besteht darin, dass sich in der Gefäss-Wandung ein Loch befindet, welches durch ein Ventil geschlossen wird. Bei Ueberdruck öffnet sich dieses und das überschüssige Gas entweicht.

Apparate zur Extraction von Flüssigkeiten hat H. Bremer[3]) construirt. Die Vorrichtungen haben neben einfacher Construction und handlicher Form noch den Vortheil, dass das Extractionsmittel die Flüssigkeit auf allen Seiten durchstreicht. Fig. 37 zeigt einen Apparat zum Extrahiren mit Flüssigkeiten, welche specifisch leichter sind als das Lösungsmittel der zu extrahirenden Substanz. In dem äusseren Mantel aus Glas oder Metall befindet sich ein inneres Glasgefäss, dessen bauchiger Theil die zu extrahirende Flüssigkeit aufnimmt. In das bauchige Glasgefäss ist unten eine 6—7 *mm* weite Glasröhre eingeschmolzen, welche an ihrem in den bauchigen Theil hineinragenden Ende zugeschmolzen und seitlich mit einem Kranz feiner Oeff-

1) Teknisk Tidskrift 1894, S. 12, durch Berg- u. Hüttenmännische Zeitung **53**, 146.
2) D. R.-P. 72332 durch Chemiker-Zeitung **18**. 181.
3) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**. 20.

nungen versehen ist, die dazu dienen, das Extractionsmittel auf die ganze Substanzmenge wirken zu lassen. Die Glasröhre ist gleich scharf nach oben gebogen und endet dort in einen Trichter, der sich unter der Mündung des Kühlers befindet. Oben ist das bauchige Glasgefäss entweder offen oder nur durch einen Glasstopfen lose verstopft. Kurz unterhalb der Oeffnung ist gleichfalls eine Glasröhre angeschmolzen, die zum Abfliessen des gesättigten Extractionsmittels dient. Für grössere Flüssigkeitsmengen verwendet der Verfasser einen ähnlichen Apparat, der aber dahin abgeändert ist, dass sowohl die Zufluss- als auch die Abflussröhre in den bauchigen Theil selbst hinein verlegt ist. Dieser Apparat soll nicht so exact arbeiten, wie der erst beschriebene.

Fig. 38.

Für Extractionsmittel, welche specifisch schwerer sind, als das Lösungsmittel der zu extrahirenden Substanz, dient der in Fig. 38 abgebildete Apparat, der einer näheren Beschreibung wohl nicht bedarf, da er von äusserst einfacher Construction ist.

Ein neues Wägeschiffchen, das ein bequemes Einfüllen fester Substanzen in Kolben etc. ermöglichen soll, beschreibt W. Praussnitz[1]). Die Fig. 39, welche dasselbe darstellt, ist ohne jede weitere Erklärung verständlich.

Auf eine Ablesevorrichtung für physikalisch-analytische Wagen mit wesentlich verkürzter Schwingungsdauer ist P. Bunge[2]) ein Patent ertheilt worden. An dem Zeiger ist oberhalb seiner Spitze ein Rahmen und an diesem ein Faden angeordnet. Eine biconvexe Linse wirft ein vergrössertes Bild desselben auf eine Glasscala, die durch ein vergrösserndes Ocular betrachtet wird. Die Stellung des Zeigers auf der Scala gestattet direct die kleineren Bruchtheile der Gewichtseinheit abzulesen.

Fig. 39.

Zur Beschleunigung der Gasentwicklung bei der Darstellung von Wasserstoff empfichlt John Ball[3]) einen Zusatz einiger Tropfen

1) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 24.
2) D. R.-P. 72566 durch Chemiker-Zeitung **18**, 181.
3) Chem. News **68**, 184.

Kobaltnitrat zur Säure. Der Verfasser hat beobachtet, dass die Gasentwicklung, ähnlich wie beim Zufügen geringer Mengen von Platinchlorid, bedeutend verstärkt wird. Das niedergeschlagene Kobalt bildet mit dem Zink gewissermaassen ein galvanisches Element. Nickelsalze wirken ähnlich.

Bei den Untersuchungen über Alkalijodide haben Robineau und Rollin[1]) gefunden, dass die Gelbfärbung dieser Jodide nur unter dem Einfluss von Sauerstoff stattfindet. Atmosphärische Luft übt vermöge ihres Feuchtigkeits- und Kohlensäuregehaltes schon im Dunkeln eine zersetzende Wirkung aus. Festes Jodkalium bleibt nur dann unzersetzt, wenn man es vor Feuchtigkeit schützt, während seine Lösung vor Kohlensäure geschützt aufbewahrt werden muss. Natrium- und Ammoniumjodid verhalten sich ähnlich, ebenso die Jodide der alkalischen Erden.

Zur Prüfung auf Jodate werden nach den Verfassern 2 *g* des Jodids in 25 *cc* ausgekochtem destillirtem Wasser gelöst, wobei die Substanz lebhaftem Lichte nicht ausgesetzt werden soll, dann mit 10 *cc* Weinsäurelösung (1:10) versetzt und freies Jod in üblicher Weise nachgewiesen.

Zur schnellen Erkennung des Eisens im Kupfersulfat des Handels überschichtet man nach Griggi[2]) 5 *cc* der wässerigen Lösung (1 : 5) in einem Reagensrohr mit 5 *cc* einer ätherischen Lösung von Salicylsäure (1 : 10). Bei eisenhaltigem Sulfat erscheint die Berührungsstelle beider Flüssigkeitsschichten je nach der Menge des vorhandenen Eisens mehr oder weniger violett gefärbt.

Zur Herstellung chemisch reiner Phosphorsäure beschreibt H. N. Warren[3]) eine neue Methode. Natriumphosphat giesst man in eine Lösung von Kupfersulfat, filtrirt und wäscht den Niederschlag vollkommen mit Wasser aus, löst denselben dann in Phosphorsäure und bringt die Lösung zur Elektrolyse in verschiedene Behälter. Zur Erreichung stärkerer Concentration bringt man weiteres Kupferphosphat, das sich in porösen Gefässen befindet, in die genannte Lösung von Kupferphosphat in Phosphorsäure und elektrolysirt bis die gewünschte Stärke erreicht ist.

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. durch Zeitschr. des allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins **47**, 530.

[2]) Boll. chim. farm. durch Zeitschr. des allgem. Oesterr. Apothekervereins **47**, 863.

[3]) Chem. News **68**, 66.

Eine praktische Methode zur Darstellung von Sauerstoff in der Kälte beschreibt A. Toneau[1]). Eine 2 bis 3 Liter fassende dreihalsige Woulfe'sche Flasche wird mit 100—200 *g* einer Mischung von Braunstein und Baryumsuperoxyd beschickt, die Masse eben mit Wasser bedeckt und darüber eine Oelschicht gegossen. Aus einem im Mittelhalse der Flasche sitzenden Tropftrichter lässt man dann concentrirte Essigsäure zufliessen. Es entwickelt sich sofort Sauerstoff, der durch eine Waschflasche geleitet wird.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von **H. Weber**.

Als Reagens auf kaustische Alkalien und alkalische Erden kann nach Brunner[2]) Nitroprussidnatrium Verwendung finden, welches mit den genannten Oxydhydraten eine intensiv gelbe Färbung gibt, während dasselbe auf lösliche Carbonate oder Bicarbonate nicht reagirt. Die Darstellung des entstehenden gelben Körpers (des Einwirkungsproductes von Natronhydrat auf Nitroprussidnatrium) gelang Brunner durch Versetzen der Lösung desselben mit Alkohol, wobei die Verbindung sich sofort als dunkelgelbes, später krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet. Der gelbe Körper kann als Reagens auf Säuren dienen, da seine Lösung mit denselben eine grüne Färbung gibt; an der Luft geht die grüne Farbe bald in violett über, später scheidet sich ein blauer Niederschlag ab.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Natriumverbindungen in Lithiumsalzen lässt sich nach Isaac W. Thomson[3]) die verschiedene Löslichkeit des Chlorlithiums und des Chlornatriums in starker Salzsäure verwerthen, indem die letztere Chlorlithium sehr leicht löst, während es 600 Theile dieser Säure bedarf, um einen Theil Chlornatrium in Lösung überzuführen. Die Anwendbarkeit der Methode wird von dem Verfasser durch den folgenden Versuch bewiesen: 10 *g* eines

---

[1]) Bull. com. **21**, 233 durch Zeitschr. des allgem. Oesterr. Apothekervereins **48**, 7.
[2]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1889, S. 237. — Pharm. Centralhalle **30**, 528.
[3]) Chemist a. Druggist **36**, 240. — Chemiker-Zeitung R. **14**, 84.

mit 2 % Natriumcarbonat versetzten Lithiumcarbonats werden mit Wasser in eine graduirte Flasche gegeben und bis zur 100 *cc* Marke aufgefüllt. Den Inhalt der Flasche kocht man auf, lässt erkalten und bringt wieder auf das ursprüngliche Volumen, filtrirt 50 *cc* der Flüssigkeit ab, verdampft dieselbe zur Trockne und behandelt den Rückstand mit 15 *cc* einer starken, mit Chlornatrium gesättigten Salzsäure. Nach dem Abkühlen bringt man die Chloride auf ein Filter, wäscht zunächst mit 10 *cc* derselben Säure und schliesslich mit reiner Salzsäure aus. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und zur Trockne eingedampft. Er ergibt 0,11 *g* Chlornatrium, was einer Beimengung von 2 % Natriumcarbonat zum Lithiumcarbonat gleichkommt.

Die Aether-Alkoholmethode liefert mit der Salzsäuremethode völlig übereinstimmende Resultate. Während jedoch die Aether-Alkoholmethode durch die Anwesenheit von Sulfaten ungünstig beeinflusst wird, findet dies bei der Salzsäuremethode nicht statt.

Eine neue maassanalytische Methode zur Bestimmung des Nickels in Nickelbädern bei Gegenwart von organischen Säuren hat Francis Lecoeuvre[1]) ausgearbeitet. Dieselbe beruht darauf, dass das Nickel in schwach ammoniakalischer Lösung mit Cyankalium gefällt, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst wird.

Man arbeitet mit einer 10 procentigen Cyankaliumlösung, deren Gehalt mit Ammonium-Nickelsulfat, welches im Handel hinlänglich rein vorkommt, genau festgestellt wird. Ein Cubikcentimeter entspricht etwa 22 bis 23 *mg* Nickel. Die Nickelbäder enthalten gewöhnlich Salze organischer Säuren, nämlich Tartrate oder Citrate. Sollten dieselben nicht zugegen sein, so müssen sie zugesetzt werden, um bei dem Zufügen von Ammoniak die Fällung von Eisen zu verhindern.

Grössere Mengen von Eisen (5—10 % vom Gehalte an Nickel), welche jedoch nur ausnahmsweise in Nickelbädern vorkommen[2]), werden ebenfalls durch Ammoniumtartrat in Lösung gehalten. Dieselben beeinflussen das Resultat nur insofern, als der Befund um einige Centigramme Nickel pro Liter höher ausfällt.

Ammonsalze und geringe Mengen freies Ammoniak haben keinen Einfluss auf das Resultat. Grössere Mengen freies Ammoniak verhindern die Fällung des Nickels.

---

[1]) Besondere Druckschrift, erschienen bei: Typographie et Lithographie Le Bigot Frères, Lille 1894; vom Verfasser eingesandt.

[2]) Revue universelle des mines, **27**, 212.

Wenn die zu untersuchende Flüssigkeit weniger als 0,1 *g* Nickel pro Liter enthält, so muss man entweder eindampfen oder die Cyankaliumlösung verdünnen.

Man arbeitet bei Abwesenheit grösserer Mengen organischer Säuren oder von deren Ammonsalzen bei gewöhnlicher Temperatur. Bei Anwesenheit derselben verfährt man in der Weise, dass man, in gelinder Wärme, ohne zu verdünnen, die vorher neutralisirte Flüssigkeit mit einigen Cubikcentimetern 5procentigen Ammoniaks schwach alkalisch macht und alsdann unter fortgesetztem Umschütteln allmählich die Cyankaliumlösung einfliessen lässt, zuletzt tropfenweise, bis die trübe Flüssigkeit plötzlich klar und gelblich wird.

Die Abweichung vom wirklichen Gehalte an Nickel beträgt bei Lösungen, welche 10 *g* Nickel im Liter enthalten, unter Titration von 100 *cc*, 0,02 *g* pro Liter.

Dieselbe Methode kann man auch zur Gehaltsbestimmung jedes Nickel enthaltenden Erzes oder metallurgischen Productes verwenden, mit Ausnahme derer, in denen das Nickel neben Kupfer, Zink und Kobalt vorkommt.

Dasselbe Verfahren lässt sich für die Bestimmung des Zinks und Kobalts verwerthen. Man kann gleicherweise mit einer titrirten Nickellösung den Gehalt des Cyankaliums und der Cyanide des Handels bestimmen. Da jedoch bei der Untersuchung von Nickelerzen, welche stets erhebliche Mengen von Eisen enthalten, und bei dem hochprocentigen Cyankalium des Handels die Anforderungen an die Genauigkeit sehr weitgehende sind, so glauben wir nicht, dass die Methode in dieser Hinsicht in Betracht kommen kann.

Ueber den Einfluss des Chlorcalciums auf die Fällung des Bleis als Sulfid. K. H. Mertens[1]) hat beobachtet, dass Chlorcalcium einen lösenden Einfluss auf Bleisulfid in schwach mineralsaurer Lösung ausübt.

In einer verdünnten Lösung von Chlorblei kann man also nach Zusatz von Chlorcalcium bei Gegenwart eines kleinen Ueberschusses von Salz- oder Salpetersäure mit Schwefelwasserstoff kein Blei nachweisen. Ferner kann man Bleisulfid bei Gegenwart von Salzsäure durch Zusatz von Chlorcalcium wieder in Lösung überführen.

H. Hager und E. Geissler[2]) haben diese Angaben nachgeprüft und gefunden, dass Schwefelwasserstoff in der wässrigen Lösung eines

1) Pharm. Centralhalle **34**, 273.

2) a. a. O.

bleihaltigen Chlorcalciums sofort einen schwarzen Niederschlag erzeugt, welcher durch Zufügen grösserer Mengen von Salzsäure in Lösung übergeführt, bei dem Verdünnen mit Wasser aber wieder ausgefällt wird; bei weiterem Zusatz von Salzsäure verschwindet der Niederschlag abermals.

Es geht hieraus hervor, dass von einer Löslichkeit des Bleisulfids in Chlorcalcium nur bei Gegenwart eines grösseren Ueberschusses von Salzsäure die Rede sein kann, jedoch nehmen Hager und Geissler mit Mertens an, dass durch das Vorhandensein von Chlorcalcium die Löslichkeit des Bleisulfids in Salzsäure befördert wird.

Die quantitative Bestimmung von Schwermetallen durch Titriren mit Natriumsulfid bringt G. Neumann[1]) in Vorschlag. Bekanntlich werden die meisten Schwermetalle durch Alkalisulfide aus ihren Lösungen quantitativ ausgefällt. Diese Reaction wird in der Weise verwerthet, dass man mit einem gemessenen Ueberschuss des Fällungsmittels versetzt, und den Ueberschuss an Alkalisulfid zurücktitrirt. Da Alkalisulfide alkalisch reagiren, könnte man glauben, dass der Endzweck sich auch ohne Anwendung eines Ueberschusses von Alkalisulfid mit Hülfe von Lackmus oder Phenolphtaleïn als Indicator, wie bei der Titrirung von Säuren, erreichen lasse. Dahin gehende Versuche wurden ausgeführt, jedoch ohne Erfolg, weil Alkalisulfide, wie Schwefelwasserstoff, die Indicatorfarbstoffe zerstören.

Aus diesen Gründen versetzte man in einem Messkolben das zu analysirende neutrale Metallsalz mit einem beträchtlichen Ueberschuss einer verdünnten titrirten Alkalisulfidlösung und füllte bis zur Marke mit Wasser auf. Da die entstandenen Niederschläge bisweilen wenig dicht sind und daher schwer zu Boden sinken, wurde in den meisten Fällen 20procentige Natriumchloridlösung vor dem Auffüllen bis zur Marke zugegeben, stark geschüttelt und dadurch eine schnelle Klärung bewirkt. Ein aliquoter Theil der klaren Flüssigkeit wurde mit einer abgemessenen Menge überschüssiger $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure gekocht, bis die Dämpfe sich, mit feuchtem Bleipapier geprüft, als frei von Schwefelwasserstoff erwiesen, und dann unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge zurücktitrirt. Es lässt sich dann die anfangs vorhandene Metallmenge berechnen.

Ein Beispiel mag die allgemeinen Angaben etwas genauer erläutern. Zur Titerstellung des Natriumsulfids wurden $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge und

---

1) Monatshefte für Chemie **15**, 495.

$^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure benutzt. 17,1 *cc* Natriumsulfidlösung mit 30 *cc* Schwefelsäure gekocht, bis aller Schwefelwasserstoff verschwunden war, brauchten mit Phenolphtaleïn als Indicator 11,8 *cc* Kalilauge zur Neutralisation; hieraus berechnet sich das Natriumsulfid als $^{1,05}/_{10}$ normal.

Mit dieser Lösung wurde zum Beispiel $^1/_5$ Normal-Kaliumchromalaunlösung titrirt. 25 *cc* dieser Flüssigkeit, in einem 200 *cc* Kolben mit 20 *cc* 20 procentiger Natriumchloridlösung und 50 *cc* obiger Natriumsulfidlösung versetzt und bis zur Marke aufgefüllt, schieden nach dem Umschütteln des Kolbeninhalts schnell grünes Chromhydroxyd ab. 50 *cc* der durch ein Faltenfilter gegossenen Flüssigkeit mit 5 *cc* Schwefelsäure bis zum völligen Verschwinden des Schwefelwasserstoffs gekocht, wurden mit 4,8 *cc* Kalilauge zurücktitrirt.

Aus diesen Angaben berechnet sich ein Gehalt der Lösung von 0,526 % Cr_2O_3 statt berechnet 0,51 % Cr_2O_3.

Der Verfasser hat gezeigt, dass die beschriebene Methode vielfach anwendbar ist, indem er Versuche mit Lösungen von Aluminiumkaliumalaun, Kaliumchromalaun, Ferroammoniumsulfat, Ferrichlorid, Manganammoniumsulfat, Nickelammoniumsulfat, Kobaltsulfat, Zinksulfat, Kupfersulfat, Bleinitrat, Silbernitrat und Cadmiumsulfat ausführte.

Bei solchen Metallen, deren Sulfide sich leicht körnig ausscheiden, wurde bisweilen der Zusatz von Natriumchlorid unterlassen. Auch wurde bei einigen Metallen, deren Salze mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar sind und die, wie zum Beispiel Kupfer, auf Natriumsulfidzusatz colloidale Sulfide bilden, die Sulfidausscheidung durch Säurezusatz bewirkt. Die Analyse geschah dann in der Weise, dass die Mischung von Metallsalz und Natriumsulfid in einem Maasskolben mit einem gemessenen Ueberschusse von Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Schwefelwasserstoffreaction erhitzt, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und ein filtrirter, aliquoter Theil mit Kalilauge titrirt wurde. Der Verfasser hat dieses Verfahren ausser bei Kupfer- auch bei Bleibestimmungen zur Anwendung gebracht.

Diese Methode ist natürlich nur dann brauchbar, wenn die zu untersuchenden Salze neutral sind. Sind sie sauer, so muss die freie Säure vor dem Titriren entfernt werden. Die meisten Chloride verlieren ihre überschüssige Salzsäure, wenn sie auf dem Wasserbade eingedampft, mit Alkohol aufgenommen und dann wieder eingetrocknet werden. Solche Versuche wurden mit einer sauren Lösung von Zink und Kupfer

durchgeführt. Hierbei ergab sich, dass dreimaliges Eindampfen mit 97 procentigem Alkohol am günstigsten wirkt. Nach dem vierten Eindampfen mit Alkohol löste sich der Rückstand nicht mehr klar auf. Das Verdunsten vollzieht sich sehr schnell, falls während desselben Luft auf die Oberfläche der Flüssigkeit geblasen wird. Sulfate werden mit Baryumchlorid und Salzsäure vorher in säurehaltige Chloride umgewandelt, am besten in einem Maasskolben, und dann wird ein abpipettirter aliquoter Theil, wie oben beschrieben, behandelt.

Nitrate müssen zweimal mit concentrirter Salzsäure eingedampft und darauf in der mitgetheilten Weise säurefrei gemacht werden. Diese Methode wird da anwendbar sein, wo es sich darum handelt, ganze Reihen von Lösungen reiner Salze zu analysiren.

Ersatz des Schwefelwasserstoffs durch Thioessigsäure. Robert Schiff und N. Tarugi[1]) fügen zu einer kalten, salzsauren Lösung der Metalle eine schwach ammoniakalische Lösung von thioessigsaurem Ammon und erwärmen bis nahe, jedoch nicht ganz bis zum Siedepunkt. Es werden dann die Metalle augenblicklich als Schwefelmetalle ausgeschieden, während ein nur ganz schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt. Nach Abkühlung und Filtration findet sich im Filtrate keine Spur von Metallen, und zwar selbst dann nicht, wenn anfänglich Arseniate vorhanden waren.

Das Gemisch der Schwefelmetalle wird nach den gewohnten Methoden weiter getrennt und das Filtrat, nachdem es einige Minuten gekocht hat, wie gewöhnlich verwandt. Auf etwa 0,5 bis 1 *g* Substanz genügen 1,5 bis 2 *cc* 30 procentige Ammoniumthioacetatlösung fast stets zur vollkommenen Fällung. Ammoniumthioacetat zersetzt sich mit heisser Salzsäure unter Entstehung eines sehr activen nascirenden Schwefelwasserstoffs, ohne jedoch jemals bei der Reaction Schwefel abzuscheiden; nebenbei bilden sich Chlorammonium und Essigsäure. Die Thioessigsäure wird leicht dargestellt durch Einwirkung von Eisessig auf Phosphorpentasulfid; sie siedet bei 95 °C., hat einen unangenehmen Geruch und ist in Wasser wenig löslich.

Löst man die Säure in einem geringen Ueberschusse verdünnten Ammoniaks, so erhält man eine gelbliche Lösung von schwachem, an Schwefelammonium erinnernden Geruch, welche man bis zum dreifachen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 3437. — Gazz. chim. ital. **24**, 551.

Volumen der ursprünglich angewandten Säure verdünnt. Hebt man die Ammoniumthioacetatlösung längere Zeit auf, so trübt sie sich ein wenig, weshalb es vortheilhaft sein wird, sich durch Lösen der Säure nur einen Vorrath für den Verbrauch von 8—10 Tagen zu bereiten.

Verhalten der Metalle in salzsaurer Lösung gegen Ammoniumthioacetat.

Arsenite und Arseniate. In der Kälte weissliche Trübung, in der Wärme augenblickliche und vollständige Fällung als Arsentrisulfid.

Wismuth-, Kupfer-, Stanni- und Stannosalze. In der Kälte theilweise Fällung, in der Wärme vollständige.

Bleisalze. In der Kälte dunkelrother Niederschlag (vielleicht ein Sulfochlorür), welcher sich bei dem Erwärmen vollständig in schwarzes Schwefelblei umwandelt.

Silbersalze. Chlorsilber, in heisser concentrirter Salzsäure gelöst, wird vollständig als Schwefelsilber gefällt. Chlor-, Brom- und Jodsilber mit Thioacetatlösung erwärmt, wandeln sich vollständig in Schwefelsilber um.

Cadmiumsalze. Schwefelcadmium ist bekanntlich in warmer Salzsäure ziemlich löslich. Während des Erwärmens mit dem Reagens in salzsaurer Lösung löst sich daher der Niederschlag bisweilen auf, erscheint aber bei völliger Abkühlung wieder.

Mercurisalze. Kalt, rother Niederschlag (Sulfochlorid); warm, Umwandlung in schwarzes Schwefelmetall.

Platinsalze. Kalt, rother Niederschlag, über dessen Zusammensetzung die Verfasser eine weitere Veröffentlichung in Aussicht stellen; warm, vollständige Umwandlung in Schwefelplatin.

Goldsalze. Verhalten sich genau wie die Platinsalze.

Ferrisalze. Werden augenblicklich zu Ferrosalzen reducirt.

Chromsäuresalze. Werden augenblicklich zu Chromoxydsalzen reducirt.

Aluminium-, Mangan-, Nickel-, Kobalt-, Zink- etc. Salze werden in saurer Lösung nicht verändert. Dagegen werden die Schwefelverbindungen von Nickel, Kobalt, Mangan und Zink in ammoniakalischer Lösung sogleich niedergeschlagen.

Zur Chlorkalktitrirung nach der Methode von Gay-Lussac lässt sich nach Boyer und Durand[1]) anstatt der Indigolösung vortheilhaft Methylenblau verwenden. Chlorkalklösungen, welche durch Sonnenlicht oder blosses Tageslicht eine Zersetzung erlitten haben, können bekanntlich mit Indigo nicht mehr, oder nur höchst schwierig, titrirt werden, da die gebildeten Zersetzungsproducte auf den Indigofarbstoff zerstörend einwirken. Methylenblau zeigt diesen Uebelstand nicht, so dass hiermit auch theilweis zersetzte Lösungen sehr scharf auf ihren Gehalt an wirksamem Chlor geprüft werden können.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **P. Dobriner**.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Die Löslichkeit der Silber-, Baryum- und Calciumsalze einer Anzahl von Fettsäuren haben Ad. Lieben[2]) und seine Schüler bestimmt. Er fasst nun in einer übersichtlichen Darlegung die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen und weist nach, in wie fern sich Gesetzmässigkeiten in Bezug auf Constitution der Säuren und Löslichkeit ihrer Salze ergeben. Wir können hier nur auf das Original hinweisen, wobei wir bemerken, dass sich in demselben alle die einzelnen Arbeiten, (von denen wir bisher nur einige besprochen haben) und die Namen der verschiedenen Autoren zusammengestellt finden.

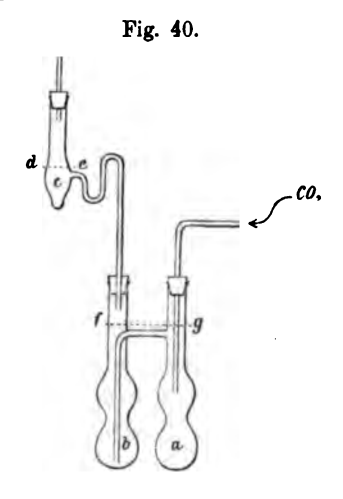
Zum Nachweis und zur Bestimmung von an Stickstoff gebundenem Alkyl haben J. Herzig und H. Meyer[3]) in weiterer Ausbildung ihrer früheren Versuche[4]) eine Methode ausgearbeitet. Dieselbe beruht darauf, dass beim Behandeln der Basen, welche ein an Stickstoff gebundenes Alkyl enthalten, mit Jodwasserstoffsäure und Jodammonium in der Hitze sich zunächst die Hydrojodide der Basen bilden, die sich dann unter Auftreten von flüchtigem Jodalkyl und alkylfreier Base zersetzen. Das Jodalkyl wird zunächst noch durch eine Jodwasserstoffsäureschicht und dann wie bei der Zeisel'schen Methoxyl-

---

1) Chemiker-Zeitung **16**, 354.
2) Monatshefte für Chemie **15**, 404.
3) Monatshefte für Chemie **15**, 613.
4) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 607.

bestimmung über aufgeschlämmten rothen Phosphor geleitet, um es von Jodwasserstoffsäure zu befreien und schliesslich mit alkalischer Silberlösung zersetzt. Das sich ausscheidende Jodsilber wird bestimmt und gibt ein Maass für die Menge des vorhandenen Alkyls. Die Operation ist somit der bei der Zeisel'schen Methoxylbestimmung[1]) auszuführenden ganz ähnlich, nur erfolgt die Umsetzung erst bei höherer Temperatur, so dass man sogar in derselben Substanz, wie unten gezeigt werden soll, erst bei niedrigerer Temperatur aus Methoxyl Jodmethyl abspalten und bestimmen und dann bei höherer Temperatur das an Stickstoff gebundene Alkyl in Form von Jodalkyl abspalten kann.

Fig. 40.



Die Verfasser bedienen sich für ihre Versuche des in Fig. 40 dargestellten Zersetzungsapparates, der an Stelle des von Zeisel angegegebenen einfacheren Zersetzungskölbchens an den Zeisel'schen, respective Benedikt-Grüssner'schen Apparat[2]) angefügt wird. Er besteht aus zwei Kölbchen a und b, welche mit einander verbunden sind, und einem Aufsatz c. Die Substanz (freie Base oder Jodhydrat) wird in das Kölbchen a hineingewogen und mit so viel Jodwasserstoffsäure übergossen, dass dieselbe, aus dem Doppelkölbchen vertrieben und im Aufsatzrohr angesammelt, bis zur Linie d e reichen soll, so dass die abströmende Kohlensäure durch die Jodwasserstoffsäure streichen muss. Ausserdem wird noch etwa die fünf- bis sechsfache Menge der Substanz an festem Jodammonium hinzugefügt. Das Aufsatzrohr c wird unmittelbar an den Kühler des Zeisel'schen Apparates in der ursprünglichen oder modificirten Form angebracht und mittelst des in das Kölbchen a hineinragenden Röhrchens durch den ganzen Apparat Kohlensäure geleitet. Zur grösseren Vorsicht wird noch der rothe Phosphor im Kaliapparate anstatt wie bei Zeisel mit destillirtem Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) aufgeschlämmt. Ausserdem wird das Kölbchen b in der Regel mit ausgeglühtem Asbest gefüllt.

Das Erhitzen wird in einem durch eine Wand in zwei Kammern getheilten Sandbad aus Kupfer mit einem Boden aus Eisenblech vorge-

[1]) Diese Zeitschrift **29**, 359.
[2]) Diese Zeitschrift **29**, 362.

nommen, welches derart gebaut ist, dass das Doppelkölbchen bis zur Linie fg im Sand stecken kann.

Zuerst wird die eine Kammer, in welcher sich Kölbchen a befindet, erhitzt, während durch den Apparat ein Strom von Kohlensäure streicht. Die in a befindliche überschüssige Jodwasserstoffsäure destillirt in das Kölbchen b, zum Theil aber gleich in das Aufsatzröhrchen c. Nach und nach wird dann auch die zweite Kammer mit Sand gefüllt und so auch b direct erhitzt. Die Jodwasserstoffsäure sammelt sich sehr bald ganz im Aufsatzrohr c an, so dass die Kohlensäure durch die Jodwasserstoffsäure glucken muss und etwa mitgerissene, noch nicht ganz zersetzte basische Producte zurückgehalten werden. Kurze Zeit nachdem die Jodwasserstoffsäure das Doppelkölbchen verlassen hat, beginnt sich auch die Silberlösung zu trüben, und von da ab ist die Manipulation genau dieselbe wie bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel.

Den Kohlensäurestrom lässt man in der Regel etwas rascher durchstreichen als bei der gewöhnlichen Methoxylbestimmung, um das Jodalkyl rasch zu entfernen und so eine etwaige Wanderung des Alkyls in den Kern zu vermeiden.

Von Wichtigkeit ist es, die Zersetzung bei möglichst niederer Temperatur vor sich gehen zu lassen; zweckmässig steigert man die Temperatur im Sandbade nur etwa 40° höher als diejenige, bei welcher sich in der vorgelegten Silberlösung die erste Trübung durch ausgeschiedenes Jodsilber zeigt.

Enthalten die zu untersuchenden Basen mehr als ein Alkyl an Stickstoff gebunden, so verfährt man zunächst in gleicher Weise, nur dass man in den Kolben a die zehnfache und in b die fünffache Menge der Substanz an Jodammonium einfüllt. Sobald die Zersetzung genügend lange vor sich gegangen ist, lässt man den Apparat im Kohlensäurestrom erkalten. Man nimmt ihn vom Kühler ab und bringt die Jodwasserstoffsäure aus c wieder nach a zurück. Legt man nun wiederum frische Silberlösung vor, so kann man die Zersetzung zum zweiten Mal vor sich gehen lassen.

Diese Operation wiederholt man so lange, bis das aus dem gebildeten Jodsilber berechnete Alkyl weniger als 0,6 % der angewandten Substanz beträgt.

In der Regel genügen 3 Operationen. Bei manchen Basen, so zum Beispiel beim Caffeïn und Theobromin, kann man die Zersetzung in der

Weise vor sich gehen lassen, dass bei jeder Operation je ein Alkyl abgespalten wird.

Diese Art der Abspaltung wird nur bei schwach basischen Verbindungen vorkommen; sie kann in manchen Fällen einen Einblick in die Basicitätsverhältnisse gewähren.

Die Verfasser bedienen sich für diese Art der Bestimmung eines etwas abgeänderten Zersetzungsapparates, wir verweisen hinsichtlich desselben auf das Original, da nur in Ausnahmefällen die Zersetzung in dieser Weise durchführbar ist.

Die von den Verfassern angeführten Beleganalysen sind ziemlich befriedigende, obgleich die Reaction nicht immer quantitativ verläuft.

Nur wenn die theoretisch geforderte Differenz in den Methylzahlen für je eine Alkylgruppe mehr als 2 % beträgt, mit anderen Worten, wenn das Moleculargewicht der Verbindung kleiner ist als etwa 650, kann man aus den Resultaten der Untersuchung mit Sicherheit schliessen, ob eine an Stickstoff gebundene Alkylgruppe vorhanden ist.

Ueber die Natur des Alkyls, ob CH_3 oder C_2H_5, gibt natürlich die Methode keinen Aufschluss[1]). Die Methode ist anwendbar für alle jodwasserstoffsauren Salze — bei der Untersuchung derselben kann von einem Zusatz von Jodwasserstoffsäure abgesehen werden — oder solche Basen, die jodwasserstoffsaure Salze bilden.

Bei Substanzen, die sich nicht mit Jodwasserstoff verbinden, versagt natürlich die Methode. Doch lässt auch in diesen Fällen bei Anwendung von Jodammonium das Auftreten grösserer Mengen Jodsilber qualitativ auf die Anwesenheit von an Stickstoff gebundenen Alkylgruppen schliessen, wenn natürlich auch der Verlauf kein quantitativer sein kann.

Wenn ein Körper mehrere Stickstoffatome enthält, so ist voraussichtlich nur dann eine quantitative Umsetzung möglich, wenn sich die Jodwasserstoffsäure an demselben Stickstoffatom anlagert, an welchem auch das Alkyl sitzt. Der Nachweis, eventuell die Bestimmung, von Alkyl an Stickstoff neben Methoxyl ist, wie schon oben erwähnt, in der Weise durchführbar, dass man die Erwärmung der Substanz mit Jodwasserstoff zunächst bei niedereren Temperaturen vollzieht.

---

[1]) Ist man über die Natur des Alkyls nicht im Klaren, so wird man zweckmässig nach dem Vorschlage von Benedikt (diese Zeitschrift 29, 362) die Temperatur des Kühlwassers etwas erhöhen, damit auch C_2H_5J respective C_3H_7J mit überdestilliren kann. W. F. und P. D.

Die zu untersuchende Substanz wird im Kölbchen a mit 10 *cc* der Jodwasserstoffsäure überschichtet. Man erhitzt das Kölbchen a im Glycerin- oder Oelbade derart, dass fast kein Jodwasserstoff wegdestillirt. Nach beendeter Operation, wobei sich die Silberlösung ganz geklärt hat, destillirt man die Jodwasserstoffsäure soweit ab, dass genau so viel im Kolben a zurückbleibt, als man sonst bei der Methylbestimmung[1]) anwenden soll. Die Silberlösung bleibt während des Abdestillirens ganz klar; in diesem Stadium ist die Methoxylbestimmung beendet. Man lässt erkalten, bringt die überdestillirte Jodwasserstoffsäure aus den Röhren c und b und kann dann mit vorgelegter frischer Silberlösung, in der oben angegebenen Weise, die Bestimmung der an Stickstoff gebundenen Alkyle bewirken.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs hat Dr. Müller[2]) Mittheilungen gemacht. Da dieselben nichts wesentlich Neues enthalten, so beschränken wir uns mit dem Hinweis auf dieselben.

Erwähnen wollen wir jedoch, dass in der von dem Verfasser geleiteten Versuchsstation als Indicator bei den nach der Kjeldahl'schen Methode nöthigen Titrationen das Corallin mit Erfolg angewandt wird.

Die Darstellung dieses Indicators geschieht nach folgender Vorschrift: 100 *g* reines kryst. Phenol und 60 *g* reine kryst. Oxalsäure werden in einem Kolben von 0,5 *l* Inhalt mit 50 *g* reiner Schwefelsäure übergossen und so lange auf 140° erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung fast aufgehört hat, d. h. höchstens ¾ Stunden. Die noch warme Flüssigkeit wird in möglichst dünnem Strahl in 250 *cc* kaltes Wasser gegossen, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und die nach dem Erkalten über einer harzigen Masse stehende Flüssigkeit sorgfältig abgegossen. Diese harzige Substanz wird nochmals mit etwas warmem Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel Wasser versetzt, dass sich die Flüssigkeit trübt; setzt man nun nochmals so viel Alkohol zu, dass der entstandene Niederschlag eben wieder ver-

1) Die Verfasser schlagen vor, im Einklang mit der Bezeichnung Zeisel's die Bestimmung des an Sauerstoff gebundenen Alkyls als „Methoxylzahl", dagegen die Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Alkyls mit „Methylzahl" zu bezeichnen.

2) Zeitschrift für angewandte Chemie 1893, S. 743.

schwindet, so ist die ungefähr 6 *l* betragende Corallinlösung zum Gebrauch fertig. 2 bis 3 *cc* derselben genügen für eine Titration vollkommen.

Auf einen constanten Fehler der Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen etc. durch Wägung des beim Glühen des Ammoniumplatinchlorids verbleibenden Platinmetalles macht L. L. de Koninck[1]) aufmerksam.

Bekanntlich werden bei chemischen Analysen die Wägungen nicht immer auf den luftleeren Raum reducirt. Der hierdurch entstehende Fehler ist auch in den meisten Fällen zu vernachlässigen, da die specifischen Gewichte der zu analysirenden Substanzen und der Verbindungen, durch deren Wägung das Analysenresultat gewonnen wird, nicht sehr von einander abweichen.

Dagegen fällt dieses in dem oben erwähnten Falle ins Gewicht, wie sich aus folgender Ueberlegung ergibt.

Die zu analysirende Substanz habe ein specifisches Gewicht von 1,2. Das Gewicht eines Liters Luft sei auch zu 1,2 angenommen. Das wahre Gewicht der Substanz ist demnach gleich dem durch Wägung ermittelten und dem Gewicht der durch die Substanz verdrängten Luft. Das wirkliche Gewicht verhält sich also zum scheinbaren wie 1,001 : 1,000. Für Platin, dessen specifisches Gewicht 215 beträgt, kommt der wirkliche Werth dem ermittelten näher und würde durch Multiplication des scheinbaren Gewichtes mit 1,00006 erhalten werden.

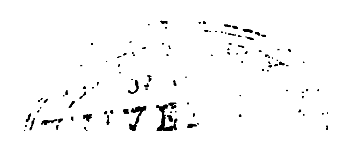
Es sei P das scheinbare Gewicht der zu untersuchenden Substanz und p das Gewicht des bei der Stickstoffbestimmung resultirenden Platins. Das Verhältniss zwischen Platin und angewandter Substanz wäre ohne Reduction auf den luftleeren Raum $\frac{p}{P}$ in Wirklichkeit aber ist es

$$\frac{p \,.\, 1{,}00006}{P \,.\, 1{,}00100}.$$

Der Unterschied würde sich demnach auf circa 0,1 % belaufen. Für eine Substanz, welche zum Beispiel 10,0 % Stickstoff enthält, würde man 10,01 % finden. Ein genaues Resultat wird also in derartigen Fällen erhalten, wenn man von der nach gewöhnlicher Art berechneten Procentzahl 0,01 % derselben abzieht.

---

[1]) Chemikerzeitung 18; vom Verfasser eingesandt.



Wenn auch der Fehler ein unbedeutender ist, so ist der Verfasser doch der Ansicht, dass er bei vergleichenden Analysen, die ein Urtheil über verschiedene Methoden gewähren sollen, nicht zu vernachlässigen sei.

Die Methode zur Schwefelbestimmung von A. Sauer[1]) hat A. Grittner[2]) hinsichtlich ihrer Anwendung bei Steinkohlen einer Prüfung unterworfen.

Er versuchte einem Vorschlage Dammer's entsprechend den von Sauer für Coke angegebenen Apparat[3]) auch für Steinkohlen zu benutzen, indem er den hinter dem Schiffchen befindlichen Theil mit platinirtem Asbest[4]) füllte. Er erhielt keine befriedigenden und übereinstimmenden Resultate, weil einerseits die Verbrennung der flüchtigen Producte keine vollständige war und andererseits der Asbest Schwefelsäure zurückhielt.[5])

Auch die Anwendung einer Platindrahtnetzrolle[6]) bewirkte keine völlige Verbrennung der flüchtigen Antheile, so dass der Verfasser sich dem auch schon von Sauer für Kohle empfohlenen etwas complicirteren Apparate zuwandte, bei welchem die flüchtigen Producte mit einem ihnen entgegenkommenden Sauerstoffstrom zusammentreffen.[7])

Die genau nach Sauer's Vorschrift durchgeführte Bestimmung ergab auch bei diesem Apparat keine günstigen Resultate, weil leicht ein Theil der Destillationsproducte durch den Sauerstoffstrom nach rückwärts gedrängt wird und sich in dem Theile des Rohres zwischen Schiffchen und dem vorderen Ende (durch welches das Schiffchen eingeschoben wird) ablagert. Entsprechend dem Vorschlage von R. Fresenius[8]) erwies sich Einleiten eines Luftstromes von diesem vorderen Ende aus zweck-

---

1) Diese Zeitschrift **12**. 32 und 178.

2) Zeitschrift für angewandte Chemie 1892, S. 170.

3) Diese Zeitschrift **12**, Tafel I Fig. 1

4) Zuerst vorgeschlagen von Kopfer (diese Zeitschrift **17**, 1). Zulkowsky und Lepéz (vergl. diese Zeitschrift **24**, 605) haben an dessen Stelle platinirten Quarz vorgeschlagen, der jedenfalls nicht durch chemische Einwirkung die gebildete Schwefelsäure zurückhält.

5) Auf die Gefahr des Zurückbleibens von Schwefelsäure in dem Rohre hat schon Muck (diese Zeitschrift **14**, 16) hingewiesen. Er empfiehlt ein Ausspülen des Verbrennungsrohres.

6) Vergl. auch A. Tschirikow (diese Zeitschrift **20**, 304), sowie Hammarsten (diese Zeitschrift **24**, 474).

7) Vergl. diese Zeitschrift **12**, Tafel I, Fig. 2.

8) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 6. Auflage, Band II, S 80.

mässig. Noch besser wirkte ein schwacher Sauerstoffstrom. Wenn im Uebrigen dafür gesorgt wird, dass die eingeengte Stelle des Rohres stark rothglühend ist und der übrige Theii so warm gehalten wird, dass sich keine Schwefelsäure darin condensiren kann, so sind die Resultate durchaus befriedigend. Zur Absorption der gebildeten schwefligen Säure empfiehlt der Verfasser an Stelle des Broms, dessen Dämpfe trotz vorgelegter Salzsäure leicht lästig fallen, Chamäleonlösung.[1] Grittner wendet zwei Absorptionsröhren mit je 20 cc $^1/_{10}$ Normalchamäleonlösung an, löst das ausgeschiedene Mangansuperoxyd nachträglich in erwärmter Salzsäure und bestimmt in bekannter Weise die Schwefelsäure in der Lösung mit Chlorbaryum, wobei ein etwaiger Gehalt der Chamäleonlösung an Schwefelsäure selbstverständlich in Abzug zu bringen ist.

Für die Praxis erscheint es dem Verfasser ausreichend, den in die Verbrennungsgase übergehenden Schwefel durch Bestimmung des Gesammtschwefels nach Eschka[2]) und des in der Asche vorhandenen zu ermitteln. Man erhält zwar nicht so exacte Werthe wie nach Sauer, aber die Operationen erfordern geringeren Aufwand an Zeit und Mühe.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Löslichkeit des Jodoforms in Alkohol und Aether hat G. Vulpius[3]) Untersuchungen ausgeführt, veranlasst durch den Umstand, dass die Angaben des deutschen Arzneibuches nicht ganz correct sind. Nach den Bestimmungen des Verfassers bedarf bei einer Temperatur von 17—18° ein Theil Jodoform zur Lösung 67 Theile Alkohol (von 90,5 Volumprocent) respective 5,6 Theile Aether. In der Siedehitze lösen 9 Theile Alkohol (von 90,5 Volumprocent) ein Theil Jodoform.

Die 3 Formen, in denen Jodoform in den Handel kommt, präcipitirt, Blättchen, oder grobes Pulver, unterscheiden sich nur durch die Schnelligkeit des Gelöstwerdens. Das präcipitirte Jodoform löst sich am raschesten, am langsamsten das körnige.

Vulpius schlägt deshalb vor, dass in den Pharmakopöen in Bezug auf die Löslichkeit des Jodoforms verlangt werde, dasselbe solle sich in etwa 70 Theilen kaltem und ungefähr 10 Theilen kochendem Weingeist, sowie in 6 Theilen Aether lösen.

---

[1]) Diese ist auch schon von Thomas M. Drown an Stelle des Broms bei der Schwefelbestimmung im Roheisen nach R. Fresenius. resp. J. Moffat Johnston angewandt worden (vergl diese Zeitschrift **13**, 343).

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **13**, 344.

[3]) Pharm. Centralhalle. [N. F.] **14**, 117.

Die Bestimmung der Prikrinsäure in ihren Verbindungen mit organischen Basen führt L. Kutusow[1]) auf colorimetrischen Wege aus. Der Verfasser vergleicht die Farbenintensität der Lösungen der Pikrate mit derjenigen einer Normalpikrinsäurelösung (1 Theil Pikrinsäure in 10000 Theilen Wasser). Die angeführten Beleganalysen sind ziemlich befriedigende.

Die Methode wird sich wohl nur in speciellen Fällen anwenden lassen. Von dem Verfasser ist namentlich beabsichtigt, die Methode zur Identificirung der Ptomaïne zu benutzen, da in vielen Fällen die Bestimmung der in einem Ptomaïnpikrat vorhandenen Pikrinsäuremenge zur Entscheidung der Frage hinreicht, welches Ptomaïn vorliegt. Da die Ptomaïnpikrate schwer löslich sind, ist eine Bestimmung auf colorimetrischem Wege, die auch sehr kleine Mengen zu ermitteln gestattet, geeigneter als etwa eine gewichtsanalytische Methode.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen in acetylirten Gallussäuren verseift Paul Sisley[2]) 3—4 *g* derselben nach Zusatz von 5 *cc* reinem Alkohol und 2—3 *g* Aetznatron, welches in circa 15 *cc* Wasser gelöst ist. Nach beendeter Verseifung vertreibt man den Alkohol. Die gebildete Essigsäure bestimmt der Verfasser in ähnlicher Weise, wie es R. Fresenius[3]) für die Analyse des essigsauren Kalks angegeben hat. Nachdem alle Essigsäure mit den Wasserdämpfen übergetrieben ist, wird das Destillat unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator mit Normalnatronlauge titrirt. Da die aus dem Aetznatron stammende und bei der Verseifung häufig mit gebildete Kohlensäure zum Theil auch mit den Wasserdämpfen übergeht, so wird dieselbe auch mit titrirt. Den dadurch entstehenden Fehler corrigirt der Verfasser in der Weise, dass er das neutralisirte Destillat zum Kochen erhitzt, mit einer geringen Menge Normalsäure ansäuert, wiederum kocht und alsdann neutralisirt. Die Operationen werden so lange wiederholt, bis die neutralisirte Flüssigkeit bei weiterem Kochen nicht röthlicher wird. Alsdann ist auch alle Kohlensäure entfernt[4]), ohne dass ein Verlust an Essigsäure stattgefunden hätte.

---

[1]) Zeitschrift für physiolog. Chemie **20**, 166.

[2]) Bull de la soc. chim. de Paris [3. Sér.] **11**, 562.

[3]) Diese Zeitschrift **14**, 172.

[4]) Zweckmässiger erscheint es mir, nach vollzogener Verseifung und Vertreibung des Alkohols der alkalischen Lösung die nöthige Menge Phosphorsäure zuzufügen und zunächst am Rückflusskühler so lange zu kochen, bis sicher alle Kohlensäure entfernt ist. Alsdann kann die Bestimmung wie gewöhnlich vollzogen werden. In dieser Weise verfuhr ich, als an mich die Aufgabe der Bestimmung der Acetylgruppe herantrat. (P. D.)

Die Differenz der verwandten Cubikcentimeter Normallauge und Normalsäure entspricht der vorhandenen Essigsäure.

Ueber die Extraction des Gerbstoffs aus Gerbmaterialien haben H. Trimble und J. C. Peacock[1]) Untersuchungen angestellt, die sich namentlich auch darauf erstreckten, welches Lösungsmittel sich am besten für diesen Zweck eignet. Die Verfasser empfehlen namentlich das Aceton, da Aether und Essigsäure nur bei lang andauernder Behandlung den Gerbstoff ganz in Lösung bringen und ausserdem ziemlich theuer sind. Wasser erfordert ebenfalls eine lange Einwirkung, ausserdem löst es noch viele andere Stoffe, so dass man, wenn man den Gerbstoff rein darstellen will, nach Angabe der Verfasser zweckmässig erst die Hälfte des wässerigen Auszugs mit Bleiessig fällt, den Niederschlag in der anderen Hälfte der Flüssigkeit wieder löst, die vom ungelöst gebliebenen getrennte Flüssigkeit im Vacuum eindampft und aus dem Rückstand das Tannin mit Aether auszieht.

Das Aceton bewirkt meist schon bei 24stündiger Behandlung eine völlige Extraction des Gerbstoffs. Will man denselben rein darstellen, so destillirt man unter vermindertem Druck das Aceton ab. Den Rückstand löst man in heissem Wasser, filtrirt und extrahirt das Filtrat mittelst Essigäthers. Die Essigätherlösung wird nach dem Evacuiren verdampft. Diese Behandlung wiederholt man so lange, bis der Gerbstoff sich vollständig in kaltem Wasser löst.

Anwendbar ist diese Methode bei Gerbmaterialien, die nicht mehr als 15 % Gerbstoff enthalten.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Landwirthschaft und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Ueber die Milchuntersuchungen Professor Dr. Julius Lehmann's hat nach dem unerwartetem Ableben des Genannten Walther

[1]) Journal of the americ. chemical society **15**, 344; durch Bulletin de la soc. chim. de Paris [3 Sér.] 12, 399.

Hempel[1]) ausführlich berichtet. Die ursprüngliche Lehmann'sche Methode[2]), welche übrigens in erster Linie die Untersuchung des Caseïns anstrebt, ist im Laufe der Zeit erheblich verbessert worden, so dass eine genaue Beschreibung der jetzigen vollkommenen Form hier wohl Platz finden mag.

Zur Darstellung des Caseïns bedient sich Lehmann bekanntlich eines porösen Thonkörpers[3]), welcher auf eine passende Glasschale gestellt wird und während des Versuches mit einer Glasglocke bedeckt werden muss. Die Thonseparatoren sind schwach concav und auf ihrer oberen Fläche mit Achat polirt, damit man das zurückbleibende Caseïn-Fettgemisch davon abheben kann.

Von der zur Untersuchung bestimmten Milch, welche auf die Temperatur von 17,5° C. einzustellen ist, werden nach gehöriger Mischung 50 *cc* abgemessen und mit dem gleichen oder doppelten Volumen destillirten Wassers von der nämlichen Temperatur verdünnt.

Zur Bestimmung des Caseïns und Fettes und zur gemeinschaftlichen Trennung beider von dem Milchserum vermittelst des Thon-Separators wird zuvörderst dessen innere Oberfläche mit destillirtem Wasser befeuchtet. Es geschieht dies am zweckentsprechendsten derartig, dass man einen dünnen Wasserstrahl aus dem Blaserohr einer umgekehrt gehaltenen Spritzflasche auf den senkrecht gehaltenen Separator, schnell daran vorüberfahrend, einwirken lässt, damit nur die obersten Poren des letzteren mit Wasser gefüllt werden.

Nach Vollendung dieser Manipulation wird der Separator auf den dazu bestimmten gläsernen Untersatz möglichst horizontal aufgestellt und mit 10 *cc* der verdünnten 17,5° C. warmen Milch beschickt, welche man aus einer Pipette auf eine in die Mitte des Separators mit Bleistift vorgezeichnete Kreisfläche von circa 6 *cm* Durchmesser langsam fliessen lässt, und mit der Spitze der Pipette bis an die Kreisgrenze auszieht.

Man bedeckt dann den Separator mit einer entsprechend grossen, innen angefeuchteten Glasglocke und lässt ihn so lange ruhig stehen, bis aus der Milch die letzten Antheile des Serums von der Thonmasse aufgesaugt worden sind. Die Aufsaugung ist vollendet, sobald von dem

---

[1]) Archiv für die gesammte Physiologie **56**, 558; vom Verfasser eingesandt.

[2]) Diese Zeitschrift **17**, 383.

[3]) Die Beschaffenheit dieses Thon-„Separators" ist von grösster Wichtigkeit; die Steingut-Fabrik von Villeroy und Boch in Dresden stellt geeignete Separatoren in stets gleicher Porosität her.

Centrum der zurückbleibenden Caseïn-Fetthaut die letzte Spur eines Flüssigkeitsspiegels verschwunden ist. Durchschnittlich dauert dies $1^1/_2$ Stunden.

Nach vollendeter Aufsaugung befindet sich das Caseïn-Fettgemisch in der Form eines ganz consistenten, gelblich gefärbten Belegs auf dem Separator, der nunmehr vermittelst eines fein zugeschärften Spatels aus Hartgummi abgeschabt wird.

Hierzu ist es erforderlich, den fest in die Hand genommenen Spatel ziemlich steil an der Grenze des Belegs auf dem Separator aufzusetzen und unter starkem Druck das Caseïn-Fettgemisch von seiner Unterlage vollständig zu entfernen. Jede auf diese Weise abgeschabte Lamelle wird sogleich in ein gewogenes, vorher bei 120° C. getrocknetes Filter gelegt, welches sich auf einem kleinen Hebertrichter (Fig. 41) mit untergestelltem gewogenem Glaskölbchen befindet.

Fig. 41.



Ist das Abschaben sorgfältig erfolgt, so wird der Glasuntersetzer mit Wasser gefüllt und der Separator nochmals derartig aufgesetzt, dass der Boden desselben mit dem Wasser in inniger Berührung steht. Das nunmehr von dem Thon-Separator von unten aufgesaugte Wasser dringt mit solcher Kraft bis zur Oberfläche, dass es die letzten kleinen, in die oberste Porenschicht eingedrungenen Antheilchen des Caseïn-Fettgemisches auf die Oberfläche presst, von welcher sie sich dann mit dem Spatel ebenfalls leicht abschaben und dem bereits auf dem Filter befindlichen Caseïn-Fett zufügen lassen.

Das noch am Spatel haftende Caseïn-Fett ist zuerst mit einem kleinen Messer aus Hartgummi abzuschaben und dann sind noch die an den Schärfen dieser beiden Instrumente befindlichen Spuren jenes Gemisches mit Aether vermittelst eines kleinen Pinsels zu gewinnen und den bereits auf dem Filter befindlichen Lamellen beizufügen.

Nachdem so alles Caseïn-Fett in dem in den Hebertrichter eingesetzten Filter gesammelt ist, wird letzteres so weit mit Aether angefüllt, dass derselbe in gleicher Höhe mit dem Tubus-Einsatz E steht, so dass die zu extrahirende Substanz beliebig lange Zeit mit dem Aether

in Berührung gelassen werden kann, ohne dass der Aether überfliesst. Eine dreimalige Extraction nach je drei Minuten langer Einwirkung des Aethers ist genügend, um den grössten Theil des Fettes aus den Lamellen zu entfernen.

Zum Abhebern eines jeden Auszuges wird der zum Anstauen des Aethers vorher offen gelassene Tubus E mit einem Kork D verschlossen und das Filter bis über die Tubusgrenze mit Aether aufgefüllt, wodurch dann das Abhebern von selbst erfolgt oder schnell dadurch bewirkt werden kann, dass man mit dem Handballen vorsichtig auf die Oeffnung des Trichters drückt, eine Manipulation, welche übrigens stets ausgeführt werden muss, um die letzten Tropfen des ätherischen Auszuges in den Kolben zu pressen.

Zur Extraction des jetzt noch im Caseïn enthaltenen minimalen Fettrestes wird das Filter nebst Inhalt mit einer Pincette auf ein Uhrschälchen gelegt, im Luftbad bei 80 ° C. eine Viertelstunde lang getrocknet, nachher in einen dazu geeigneten Glasmörser gebracht, mit etwas Aether übergossen, auf's feinste damit zerrieben und gemeinschaftlich mit den von den Wandungen des Mörsers und Pistills mittelst eines Pinsels mit Aether abgewaschenen Caseïnrestes auf das Filter zurückgebracht und so lange noch mit Aether extrahirt, bis einige Tropfen des Filtrates nach dem Verdampfen auf einem Uhrschälchen keine Spur von Fett mehr hinterlassen. Hierbei ist noch besonders darauf zu achten, dass nach jedesmaligem Ausgiessen des Aethers aus dem Mörser in das Filter ein vorsichtiges Abspritzen des äusseren Theiles des Mörserausgusses bis zum Mörserboden nöthig ist.

Nach erfolgter vollständiger Extraction wird einestheils in dem ätherischen Auszug das Fett auf die bekannte Weise bestimmt, anderntheils das im Filter befindliche Caseïn bei 120 ° C. getrocknet und gewogen. Das Ergebniss der letzteren Wägung ist nach Abzug des Filtergewichtes der Gehalt an Caseïn plus Asche.

Zur Bestimmung des aschefreien Caseïns wird das Filter mit seinem Inhalt in einem Platintiegel zuerst bei sehr geringer und nach erfolgter Verkohlung bei verstärkter Hitze völlig eingeäschert und das Gewicht der Caseïnasche plus Filterasche ermittelt. Zieht man davon das Gewicht der Filterasche ab, so ergibt sich die Reinasche des Caseïns und somit auch das Gewicht des aschefreien Caseïns.

Diese Methode lässt höchst exacte Resultate in so kurzer Zeit erzielen, dass, wenn die dazu gehörigen Glaskölbchen und Filter im Voraus

gewogen waren, leicht 6 Bestimmungen von Caseïn und Fett täglich von einer Person ausgeführt werden können. Ein wesentlicher Vortheil derselben liegt in ihrer Anwendbarkeit auf die verschiedenen Milcharten, so dass das Caseïn und Fett der Milch von Frauen, Ziegen, Schafen, Stuten etc. mit gleicher Präcision wie in der Kuhmilch bestimmt werden können.

Die zur Analyse nach Lehmann's Vorschrift fabricirten Thon-Separatoren sind leicht zu reinigen und können stets von Neuem zur Anwendung gelangen.

Zur Reinigung bringt man dieselben gleich nach dem Gebrauch in ein Gefäss mit Wasser, welchem ein wenig Natronlauge beigemischt ist, lässt sie darin einen Tag lang stehen und wäscht sie nachher zuerst mit reinem Wasser aus, dem zuletzt ein wenig Essigsäure zugesetzt wird. Die so gereinigten Separatoren lässt man vollständig abtropfen, bringt sie in die Muffel und glüht sie bei schwacher Rothgluth aus.

Zum Unterschied von dem nach andern Methoden abgeschiedenen Caseïn, nennt Lehmann das auf den Thon-Separatoren gewonnene Caseïn genuines Caseïn, um damit auszusprechen, dass es noch keinerlei Zersetzung erfahren hat.

Lehmann hat eine Anzahl von Milchproben untersucht, welche in der Weise gewonnen waren, dass gesunde Frauen ihre Milchdrüsen vollkommen abmolken. Bemerkenswerth ist noch, dass das durch Säuren aus Frauenmilch und aus Kuhmilch abgeschiedene Caseïn einen ganz verschiedenen Fettgehalt besitzt, auf 1 Theil Caseïn kommen bei Frauenmilch 3 Theile, bei Kuhmilch 1,16 Theile Fett. Kuhcaseïn wird, wie bekannt, durch Säuren in Form fester, zusammenhängender Flocken abgeschieden, während das Caseïn der Frauenmilch unter gleichen Verhältnissen ein feines Gerinnsel gibt, welches nach oben steigt. Versetzt man aber die Kuhmilch mit so viel Fett, dass das Verhältniss desselben zum Caseïn das gleiche ist, wie in der Frauenmilch, so scheidet sich auch in der Kuhmilch das Caseïn als feines Gerinnsel ab; die gleiche Eigenschaft konnte der Kuhmilch durch Zusatz von Hühnereiweiss gegeben werden. Dogiel's Angabe, dass die Frauenmilch nach Zusatz von Salzen grobflockiges Caseïn beim Zusatz von Säuren abscheide, konnte Lehmann nicht bestätigen.

Um Kuhmilch zur Ernährung von Säuglingen der Frauenmilch möglichst ähnlich zu machen, soll man nach Lehmann die Milch so weit verdünnen, dass der Caseïngehalt demjenigen der Frauenmilch ent-

spricht und hierauf so viel Rahm, Milchzucker und Hühnereiweiss zusetzen, bis das Gemisch der Frauenmilch entsprechende Mengen Fett, Milchzucker und Albumin enthält.

Unter dem Namen Acid-Butyrometrie hat N. Gerber[1]) ein Verfahren zur Fettbestimmung in der Milch beschrieben, welches einerseits an das Laktobutyrometer-, andererseits an das Laktokritverfahren erinnert. Dasselbe beruht auf der Lösung beinahe aller Nichtfette von Milch und Milchproducten in Schwefelsäure von 1,820—1,825 specifischem Gewicht unter Zusatz von etwas chemisch reinem Amylalkohol unter Ausscheidung des Fettes (selbst in minimalsten Mengen) in Form einer klaren lichtbrechenden Fettlösung, und zwar mit Hülfe von Wärme und Centrifugiren.

Zur Fettbestimmung in Voll-, Mager-, Butter- und Käsemilch dient ein einseitig offenes Butyrometer, bei welchem die Fettschicht in einem verjüngten Theile bestimmt wird, welcher in 90 gleiche Grade eingetheilt ist, deren jeder 0,1 Gewichtsprocent Fett entspricht. Dabei sind halbe Grade noch sicher und leicht abzulesen, Drittel- und Viertelgrade zu schätzen.

In Rahm, Butter, Käse bestimmt man das Fett mit Hülfe des beiderseitig offenen Butyrometers, welches mit einem Becherchen versehen ist. Letzteres dient zum Abwägen[2]) der Proben, welche dann von unten in das Butyrometer eingeführt werden.

Zur Ausführung einer Bestimmung müssen die flüssigen Untersuchungsobjecte und die Chemikalien möglichst genau auf 15° C. temperirt werden. Alsdann misst man 10 *cc* der Schwefelsäure in das einseitig offene Butyrometer, lässt 1 *cc* Amylalkohol vorsichtig auf die Säure fliessen, so dass er auf derselben schwimmt[3]) und fügt in derselben Weise 11 *cc* des Unter-

---

[1]) Auflage vom April 1895; vom Verfasser eingesandt. General-Verkaufsstelle der Broschüre und der zugehörigen Apparate ist Dr. N. Gerber's Molkerei in Zürich, Schweiz.

[2]) Verfasser hat hierzu eine eigene Wage construirt, auf welche jedoch hier nur verwiesen werden kann. Ich musste mich darauf beschränken, das für den Chemiker Wichtige hier wiederzugeben, ohne auf Einzelheiten einzugehen, welche dem Sachverständigen bei Handhabung des Apparates selbstverständlich, ohne denselben aber nutzlos sind. Dies gilt auch von allen anderen in Gerber's Broschüre sehr ausführlich beschriebenen und abgebildeten zugehörigen Apparaten. W. L.

[3]) Der Amylalkohol darf nie mehr als höchstens eine Viertelstunde mit der Säure in Berührung bleiben.

suchungsobjectes (Milch etc.) zu, so dass also letzteres auf den Amylalkohol fliesst. Es hat dies den Zweck, eine vorzeitige allzu starke Erwärmung zu vermeiden. Man schliesst jetzt das Butyrometer mit einem trocknen, rissefreien Kautschukstopfen und schüttelt dann rasch[1]) um, wobei sich die Milch unter Wärmeentwicklung und Färbung der Säure löst. Nach erfolgter Lösung mischt man den Inhalt des Instrumentes, indem man dasselbe einigemal hin- und herwiegt, bringt es — jedoch nie länger als 15 Minuten — in Wasser von 60—70° C., centrifugirt[2]), stellt die Proben dann einige Minuten lang in Wasser von 60—70° C. und liest mit der erforderlichen Vorsicht rasch das Volumen der Fettschicht ab. Diese Ablesung muss wiederholt werden, wobei man sich zu überzeugen hat, ob der Punkt, welchen man als Nullpunkt der Fettschicht angenommen hat, auch unverändert geblieben ist.

Bei Untersuchung von Magermilch müssen die Proben vor dem Einstellen in's Wasserbad, beziehungsweise in die Centrifuge, erst zwei bis drei Minuten lang geschüttelt werden, und zwar anfangs schwächer, später mässig stark, wobei die spärlichen Fettkügelchen besser vereinigt und das Centrifugiren erleichtert wird. Diese Proben müssen dann dreimal je 2—3 Minuten lang geschleudert und zwischen jeder einzelnen Schleuderung im Wasserbade bei 60—70° C. gut aufgewärmt werden.

Condensirte Milch ist mit 9 Theilen Wasser zu verdünnen, die Mischung auf 15° C. abzukühlen und wie beschrieben zu behandeln. Auch diese muss mehrmals centrifugirt werden, um das Fett ganz von den durch die Reaction der Säure auf den Zucker entstandenen Kohlenpartikelchen zu trennen.

Rahm[3]) wird im Becherchen des beiderseits offenen Butyrometers abgewogen, mit dem seinen Fuss bildenden Gummistopfen von unten in das Instrument eingeführt, das so unten geschlossene Instrument zunächst mit 6 *cc* heissem Wasser, dann mit 1 *cc* Amylalkohol und 6,5 *cc* Säure beschickt, gut geschüttelt, nochmals 6 *cc* heisses Wasser zugefügt, centrifugirt und abgelesen wie gewöhnlich.

---

[1]) Schüttelt man nicht rasch, so kann sich die Fettschicht leicht bräunlich bis violett gefärbt abscheiden, was auch bei zu langem Stehen des Amylalkohols über der Säure eintreten kann.

[2]) Verfasser empfiehlt hierzu die bekannte Gärtner-Hugershoff'sche Kreiselcentrifuge mit Schnur- oder mit Excelsior-Antrieb.

[3]) 1 *g* der sehr gut gemischten Durchschnittsprobe.

Butter wird gleichfalls (in guter Durchschnittsprobe) im Becherchen abgewogen mit 12 *cc* kaltem Wasser, 1 *cc* Amylalkohol und 6,5 *cc* Säure behandelt, geschüttelt, centrifugirt und bei 60—70° C. abgelesen wie gewöhnlich.

Bei Käse wird die gut durchmischte Probe gleichfalls im Becherchen abgewogen, in das Instrument eingeführt und in demselben möglichst gut vertheilt, 6 *cc* heisses Wasser, dann 6,5 *cc* Säure zugesetzt, bis zur Lösung des Käses geschüttelt, 7 *cc* heisses Wasser, dann 5 Tropfen Amylalkohol zugesetzt, gut geschüttelt und sofort centrifugirt. Nach der ersten Centrifugirung setzt man 1 *cc* Amylalkohol zu, schüttelt schwach, erwärmt einige Minuten lang auf 60—70° C., centrifugirt 2—3 Minuten lang, setzt wieder einige Minuten in's Wasserbad und liest ab. Magerkäse muss dreimal centrifugirt werden und als zweiter Wasserzusatz 8 *cc* (anstatt 7 *cc*) genommen werden.

Zur Wasserbestimmung in Butter, Margarine etc., speciell für Laien, hat Gerber auch einen Butterwasser-Prüfer (Hydrometer für Butter) ähnlich seinem Butyrometer construirt, bei welchem Butter mit Säure centrifugirt und die Volum-Vermehrung der letzteren — welche dem Wassergehalte entspricht — bestimmt wird. Diese Bestimmungen sollen auf 0,5 % genaue Ergebnisse gewinnen lassen, besitzen also nicht die für fachchemische Analysen erforderliche Genauigkeit.

Zur Untersuchung der Butter haben J. König und F. Hart[1]) bekanntlich die Ermittelung der »Barytzahl« empfohlen. H. Kreis und W. Baldin[2]) haben die König-Hart'schen Arbeiten fortgesetzt und erweitert. Sie fanden im Gegensatz zu den Vorgenannten die Unterschiede in der Barytzahl für verschiedene reine Buttersorten wesentlich höher, als die der Reichert-Meissl'schen Zahl für dieselben Butterproben, sodass die einfachere Ermittelung der Reichert-Meissl'schen Zahl der umständlicheren Feststellung der »Barytzahl« vorzuziehen sei. Nach E. Laves[3]) leidet die König-Hart'sche Methode an zwei Fehlern, nämlich:

1. Die schwer löslichen Barytsalze der mittleren Fettsäuren lösen sich, wenn bei gleicher Flüssigkeitsmenge weniger Butterfett vorhanden ist, in verhältnissmässig grösserer Menge, als wenn

1) Diese Zeitschrift **30**, 292.

2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **30**, 189; durch Chem. Centralblatt (IV. Folge) **63**, Bd. 1, S. 1005.

3) Archiv d. Pharmacie **231**, 356.

das Untersuchungsobject mehr Butter enthält (d. h. grössere Mengen löslicher Fettsäuren).

2. Die Extraction des Verdampfungsrückstandes in der Schale ist ungenügend, je nach Art der Ausführung ist sie mehr oder minder unvollständig.

Der zu 1. bezeichnete Fehler wird nie ganz zu vermeiden sein, während der zu 2. angeführte durch die folgende von Laves beschriebene Abänderung des König-Hart'schen Verfahrens beseitigt werden soll: Zwischen 4,9 und 5,1 *g* filtrirtes, trocknes[1] Fett werden genau abgewogen und in einem Kolben von 500 *cc* Inhalt in 60 *cc* aldehyd- und säurefreiem Alkohol[2]) durch Erwärmen gelöst. In die Lösung schüttet man 7*g* reinen Aetzbaryt[3]) und erhitzt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Unter bisweiligem Umschütteln erhält man die Mischung $^3/_4$ Stunden im lebhaften Sieden und giesst dann etwa 50 *cc*, nach weiterem viertelstündigem Kochen den Rest von 24 *cc* Wasser durch das Kühlrohr hinzu. Das Wasser muss vor dem Eingiessen auf 70—80° C. erwärmt werden, damit die Alkoholmischung nicht unnöthig lange aus dem Sieden kommt. Nach Zusatz der ganzen Wassermenge kocht man nochmals auf, lässt durch Einsetzen in kaltes Wasser halb erkalten und leitet 5 Minuten lang einen kräftigen Kohlensäurestrom in die Barytseifenmischung. Man filtrirt sodann in einen Kolben von 300—400 *cc*, leitet nochmals kurze Zeit Kohlensäure ein, um sicher zu sein, dass Baryumhydroxyd als solches nicht mehr vorhanden ist. Ohne etwa auftretende Trübung zu berücksichtigen, erhitzt man die Flüssigkeit, nachdem der Kolben mit Rückflusskühler verbunden ist, zum lebhaften Sieden und erhält sie 5 Minuten lang darin. Durch Einstellen in kaltes Wasser kühlt man sie sodann schnell auf 20° ab, leitet einige Minuten lang kohlensäurefreie Luft hindurch und filtrirt. Im Filtrat befinden sich die wasserlöslichen, fettsauren Barytsalze neben geringen Mengen kohlensaurem Baryt. Den Barytgehalt der Lösung kann man annähernd er-

---

[1]) In solchen Fällen, in welchen es schwierig ist, durch Schmelzen, Absetzenlassen und Filtriren wasserfreies Fett zu erhalten, gelingt dies leicht, wenn man der geschmolzenen Butter gebrannten Gyps zusetzt, umrührt, absetzen lässt und dann filtrirt.

[2]) Der sogenannte 96procentige Alkohol des Handels entspricht dieser Anforderung nicht, und muss noch durch fractionirte Rectification über Calciumcarbonat weiter gereinigt werden.

[3]) Derselbe muss insbesondere frei sein von Nitrat, Nitrit und Chlorid.

mitteln durch Titrirung mit Zehntel-Normal-Schwefelsäure und Tropaeolin OO[1]) als Indicator, genauer durch Wägung als Baryumsulfat oder durch Titriren mittelst Kaliumbichromats. Letztere Bestimmung empfiehlt sich, nachdem man den Barytgehalt annähernd durch Titriren mit Schwefelsäure und Tropaeolin OO ermittelt hat. Sie wird ausgeführt, indem man zu 50 *cc* Lösung 30 *cc* Alkohol und 3 *cc* Essigsäure-Mischung[2]) setzt, dann nahezu die aus der ersten Titrirung berechnete Menge Kaliumbichromatlösung[3]) zufliessen lässt und nun tropfenweise mit dem Zusatz des Bichromates fortfährt, bis bei einer Tüpfelprobe Tetramethylparaphenylendiaminpapier blau gefärbt wird, eine Reaction, welche in essigsaurer Lösung Bichromat anzeigt. Letzteres kann aber erst dann gelöst bleiben, wenn alles Baryum als Chromat gefällt ist. Bemerkenswerth ist jedoch, dass die Blaufärbung des Reagenspapieres bei geringem Ueberschuss von Bichromat oft erst nach Verlauf von etwa 30 Secunden eintritt. Am besten titrirt man zweimal. Von der aus den Ergebnissen der Titrirungen in bekannter Weise berechneten Barytmenge ist die als Carbonat in Lösung bleibende in Abzug zu bringen; dieselbe beträgt für 300 *cc* 0,014 *g* Ba = 0,0235 *g* $BaSO_4$. Die Berechnung der Barytzahl geschieht dann in bekannter Weise[4]). Laves glaubt zwar nicht, dass die Barytmethode die Methode von Reichert-Meissl-Wollny an Sicherheit und Einfachheit der Ausführung übertreffen könne, empfiehlt aber die obige Abänderung wegen ihrer Genauigkeit, sowie schnellen und bequemen Ausführbarkeit.

Was die Reichert-Meissl'sche Methode der Butteruntersuchung betrifft, so fanden Frédéric Seiler und Robert Heuss[5]), dass sich bei der einfachen Destillation der flüchtigen Fettsäuren für dieselbe Butter oft verschiedene Säurezahlen ergaben. Durch Innehalten derselben Destillationszeit wurden constante Werthe erhalten. Die Verfasser haben gefunden, dass bei dieser Art der Destillation ein Theil der flüchtigen Fettsäuren verschwindet; der Verlust ist von der bei den einzelnen Versuchen manchmal sehr verschiedenen Temperatur des sieden-

[1]) oder Congoroth, Malachitgrün, Methylanilinviolett, Phloroglucinvanillin, deren Farbe durch freie Mineralsäuren, nicht aber durch freie Fettsäuren verändert wird.

[2]) Enthaltend 1 % Natriumacetat und 20 % Essigsäure.

[3]) Enthält circa 8,5 *g* $K_2Cr_2O_7$ im Liter und wird auf Zehntel-Normal-Chlorbaryum-Lösung eingestellt.

[4]) Siehe diese Zeitschrift **30**, 297.

[5]) Schweiz Wochenschr. f. Chem. u. Pharm, **32**, 285 u 297; von den Verfassern eingesandt.

den Gemisches abhängig. Möglicherweise zersetzt sich auch ein Theil der flüchtigen Fettsäuren; jedenfalls lässt sich der Verlust oft schon durch den Geruch der flüchtigen Fettsäuren in der Nähe des Destillationsapparates feststellen.

Diese Uebelstände werden vermieden, wenn man — was übrigens früher schon von verschiedenen Seiten vorgeschlagen wurde — die Destillation im Wasserdampfstrom vornimmt. Verfasser verseifen 5 *g* des wasserfreien, geschmolzenen, filtrirten Butterfettes mit 50 *cc* 70 procentigem Alkohol und 2 *g* Kalihydrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, verdampfen den Alkohol, lösen die beinahe trockne Seife in 100 *cc* Wasser, spülen die Lösung in das Destillirkölbchen, versetzen mit 40 *cc* 1 : 10 verdünnter Schwefelsäure und destilliren im Wasserdampfstrome bis das Destillat völlig neutral übergeht[1]). Die so erhaltenen 400—500 *cc* Destillat werden dann acidimetrisch titrirt. Als Vorzüge dieses Verfahrens heben die Verfasser hervor, dass die Destillations-Temperatur stets bei 100° C. bleibt, dass die Ergebnisse für dieselbe Butter stets constant sind und dass sämmtliche flüchtigen Säuren abdestillirt, sowie condensirt werden, weil denselben eine hinreichende Menge Wasserdampf zur Ueberführung in die Vorlage geboten wird. Den flüchtigen Säuren haften dabei keine Spuren nichtflüchtiger an.

Während bei den Versuchen der Verfasser durch einfache Destillation die Säurezahl reiner Butterproben zwischen 26,18 und 32,78 schwankte, fanden dieselben mit Hülfe der Destillation im Dampfstrom 30,20—38,00. Die Jahreszeit übte keinen Einfluss auf die Säurezahl aus.

Zur Durchführung einer polizeilichen Buttercontrole — wobei es in erster Linie auf schnelle Erkennung und Ausscheidung unverdächtiger Butterproben ankommt — empfiehlt Rudolf Hefelmann[2]) die Anwendung des auf Anregung von R. Wollny von Carl Zeiss construirten Butter-Refractometers. Der Apparat ist eine Abänderung des bekannten Abbe'schen Refractometers, bei welchem die Prismen durch einen Strom warmen Wassers auf bestimmte Temperatur gebracht werden können.

Reine Butter unterscheidet sich von ihren Verfälschungsmitteln durch Unterschiede sowohl in der Refraction als auch in der Dispersion. So zeigt nach Wollny Naturbutterfett im Butter-Refractometer eine Ablen-

[1]) Nach älteren Angaben konnte völlige Neutralität der Destillate bei Anwendung höchst empfindlichen Lackmuspapieres nicht erzielt werden. Dies ist der Grund für die zur Zeit übliche Destillation eines bestimmten Antheiles. W. L.

[2]) Pharm. Centralhalle 35, 469; vom Verfasser eingesandt.

kung von 49,5—54 Scalentheilen. Der Rand der scharfen Grenzlinie für die totale Reflexion erscheint bei reiner Butter völlig ungefärbt, bei Margarine, welche ein grösseres Dispersionsvermögen besitzt, blau. bei Fetten mit geringerem Zerstreuungsvermögen rothgelb. Das Auftreten eines gefärbten — namentlich eines blauen Saumes bei einem Untersuchungsobject ist daher an sich schon geeignet, den Verdacht einer Fälschung zu erwecken, bezw. zu verstärken. Die Refraction ist abhängig von der Temperatur, sodass bei 40° C. reines Butterfett im Butter-Refractometer schon eine Ablenkung von 41,6—44,4 Scalentheilen zeigt. Für jeden Grad Temperaturerhöhung tritt bei Naturbutter eine Verschiebung der Grenzlinie für die totale Reflexion nach links um 0,55 Scalentheile ein, bei Margarine (nach Mansfeld) um 0,52 Scalentheile. Wollny fand, in Scalentheilen ausgedrückt, für Naturbutter, Margarine und Mischbutter folgende Werthe:

Naturbutter . .	49,5—54,0	Scalentheile bei 25° C.
Margarine . . .	58,5—66,4	« « «
Mischbutter . .	54,0—64,8	« « «

Ergibt die Refractometerablesung von Butterfett bei 25° C. für die Lage der Grenzlinie höhere Werthe als 54,0, so wird nach Wollny durch die chemische Untersuchung die Butter stets als verfälscht erkannt werden. Für niedrigere Werthe als 54 räth Wollny die chemische Prüfung nur dann vorzunehmen, wenn der Werth über 52,5 hinausgeht. Die Proben, welche nach dem Ergebniss der refractometrischen Prüfung verdächtig erscheinen, müssen dann weiter der chemischen Untersuchung unterworfen werden.

Beziehungen zwischen der Refraction und dem Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren sind nicht beobachtet worden, wohl aber scheint die Refraction von dem Gehalt an ungesättigten Fettsäuren abzuhängen, also mit der Hübl'schen Jodzahl parallel zu gehen.

Nach J. H. Annacker[1]) soll man mit Hülfe des Butterrefractometers leicht 20—30 Butterprüfungen in einer Stunde ausführen können.

Ueber eine weitere orientirende Butterprobe, die Bischoff'sche Schmelzprobe, hat Edgar Reich[2]) seine Erfahrungen veröffentlicht.

Diese Schmelzprobe ist keine besondere Arbeit für sich, sondern besteht in einer einfachen Beobachtung des Abschmelzens der zu prüfen-

---

1) Zeitschrift f. angew Chemie 1893, S. 252.

2) Milch-Zeitung 1894 No 48; Pharm. Zeitung 39, 64

den Butterprobe, welches ja ohnehin bei jeder Bestimmung der Säurezahl u. s. w. vorgenommen werden muss. Reich sagt:

»1. Schmilzt eine Butter absolut durchsichtig klar ab, so ist fast mit Sicherheit anzunehmen, dass reine Naturbutter vorliegt.

2. Schmilzt eine Butter nur leicht trübe ab, so ist gleichfalls reine Naturbutter anzunehmen; in den seltenen Fällen, wo die chemische Analyse ein anderes Resultat ergeben wird, kann es sich nur um eine mässige Beimischung von Margarine handeln.

3. Schmilzt eine Butter stärker trübe ab, so sind drei Möglichkeiten zu berücksichtigen:

a) ist die scheinbare Farbe normal oder besonders dunkelgelb und der Geruch der von reiner frischer Butter, so kann der seltene Fall vorliegen, dass die Butter wirklich rein ist;

b) ist die scheinbare Farbe normal und der Geruch der von alter ranziger Butter, so kann immerhin reine Naturbutter vorliegen, aber natürlich von älterer Provenienz; es kann aber auch eine Beimengung von Margarine vorhanden sein, da der ranzige Geruch den charakteristischen der Margarine eventuell verdecken würde;

c) ist die scheinbare Farbe lichtgelb und der Geruch verdächtig, so ist Mischbutter als sehr wahrscheinlich anzunehmen.

4. Schmilzt eine Butter vollkommen undurchsichtig ab, so ist auf Margarin oder eine Mischung von Butter mit mehr als 50 Procent Margarin zu schliessen, je nachdem Geruch und Farbe das eine oder das andere wahrscheinlich machen. Entscheidend bleibt aber auch in diesem wie in allen anderen Fällen die chemische Analyse.«

Jedenfalls dient die Schmelzprobe immer nur zur Orientirung, und kann für sich allein niemals als Beweis für eine stattgehabte Butterfälschung dienen.

Den Versuch einer Mikroskopie des Honigs hat Rudolf Pfister[1]) unternommen. Die Arbeit bringt hauptsächlich eine Reihe Abbildungen der Pollen von Honig liefernden Pflanzen, ist also vorzugsweise botanisch. Ich muss mich deshalb damit begnügen, hier auf diese interessante Abhandlung aufmerksam zu machen.

---

1) Forschungs-Berichte über Lebensmittel u. s. w. 2, 1.

Die Bestimmung des Fuselölgehaltes gewisser alkoholischer Flüssigkeiten nach Röse [1]) beruht bekanntlich auf der Vergrösserung, welche ein abgemessenes Volumen Chloroform beim Durchschütteln mit einem bestimmten Volumen des auf 30 Volumprocent verdünnten Untersuchungsobjectes erfährt. W. Glasenapp [2]) macht nun darauf aufmerksam, dass absolute Reinheit des Schüttelgefässes eine Vorbedingung der vollständigen Abscheidung des Chloroforms ist. Er lässt daher behufs Reinigung seine Schüttelbürette nach dem Austrocknen mindestens eine Stunde lang mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt stehen. Eine andere Fehlerquelle bei der Fuselölbestimmung hat Glasenapp in dem Kohlensäuregehalte mancher Sprite, beziehungsweise Rohspiritussorten, gefunden. Dieser Kohlensäuregehalt wird bei der üblichen Bestimmung des Gehaltes an freien Fettsäuren mit titrirt und kann einen Gehalt an solchen vortäuschen. Wichtiger ist jedoch, dass der Kohlensäuregehalt eine Vermehrung der Steighöhe bei dem Ausschütteln mit Chloroform verursacht und dadurch scheinbar den Gehalt des Sprites an Fuselölen erhöht. Das geschieht, indem die Kohlensäure einerseits das specifische Gewicht des Alkohols und seiner Mischungen mit Wasser vergrössert, andererseits dasjenige des Chloroforms vermindert. [3]) Bei Untersuchung kohlensäurehaltiger Sprite und so weiter empfiehlt es sich daher, zunächst acidimetrisch den Säuregehalt festzustellen, dann die Kohlensäure in einem abgemessenen Volumen des Untersuchungsobjectes durch die genau bemessene Menge Kalkwasser von bestimmtem Gehalt — unter Vermeidung jeden Ueberschusses — auszufällen, einen Theil der klaren, kohlensäurefreien Flüssigkeit abzuheben und nach dem Verdünnen auf 30 Volumprocent zur Ausschüttelung zu benutzen.

Zur Untersuchung der ätherischen Oele haben Schimmel und Cie. [4]) weitere Beiträge geliefert. Zunächst machen dieselben darauf aufmerksam, dass die ätherischen Oele aus frischen Vegetabilien wesentlich andere Eigenschaften zeigen als die aus getrockneten Vegetabilien. So besass das ätherische Oel aus grüner Angelikawurzel ein specifisches Gewicht von 0,857—0,866, dasjenige aus trockner Wurzel ein solches von

1) Diese Zeitschrift **26**, 375.

2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1894, Nr. 21, vom Verfasser eingesandt.

3) Bezüglich der ausführlichen Darlegung dieser Verhältnisse kann hier wohl auf das Original Bezug genommen werden.

4) Bericht von Schimmel und Cie. in Leipzig, April 1895.

0,876—0,902, das ätherische Oel aus grüner Liebstockwurzel zeigte 1,032 [1]) bis 1,035, das aus trockner 1,039—1,04 specifisches Gewicht. Das ätherische Oel aus grüner Kalmuswurzel besass ein specifisches Gewicht von 0,962 - 0,968 und drehte [2]) + 20° bis + 31°; dasjenige aus trockner Kalmuswurzel zeigte 0,963 – 0,978 und drehte + 15° bis + 20° [3]). Das Oel aus frischer Wurzel ist zudem in 50 procentigem Weingeist löslicher als dasjenige aus getrockneter, doch geht die Löslichkeit mit dem Alter zurück. Das ätherische Oel aus frischem Estragon-Kraut besass ein specifisches Gewicht von 0,918—0,934 und drehte + 2° bis + 4°, dasjenige aus trocknem Kraut zeigte 0,890 bis 0,923 und drehte + 5° bis + 8°. Die Oele aus frischen Vegetabilien sind im allgemeinen heller in der Farbe, reiner im Geruch und harzärmer als die gleichen Destillate aus getrockneten Vegetabilien, was jedenfalls auch davon herrührt, dass beim Trocknen eine mehr oder minder starke Oxydation der in den betreffenden Pflanzentheilen enthaltenen ätherischen Oele stattfindet.

Was die einzelnen ätherischen Oele betrifft, so ist das Bay-Oel (Oleum Myrciae) einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden. Die Bestandtheile desselben sind, nach ihrem procentischen Gehalt geordnet, folgende: Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$, Myrcen $C_{10}H_{16}$, Chavicol $C_9H_{10}O$, Methyleugenol $C_{11}H_{14}O_2$, Methylchavicol $C_{10}H_{12}O$, Phellandren $C_{10}H_{16}$, Citral $C_{10}H_{16}O$. Das specifische Gewicht des Bay-Oeles schwankt, mit seltenen Ausnahmen zwischen 0,965—0,985. Den Phenolgehalt, welcher zwischen 60 und 65% schwankt, kann man annähernd in der früher für Cassia-Oel empfohlenen Weise bestimmen, indem man in einem Kölbchen mit engem, genau graduirtem Halse 10 *cc* des Oeles mit starker Kalilauge gut durchschüttelt und dann allmählich so viel Wasser zusetzt, dass der in Alkali unlösliche Theil des Oeles in den Hals gedrängt wird, an dessen Scala man das den Nicht-Phenolen entsprechende Volumen ablesen kann.

Reines Bay-Oel enthält kein Pinen. Diese Thatsache kann im Verein mit dem specifischen Gewichte zum Nachweis eines Zusatzes von Terpentinöl benutzt werden. Destillirt man nämlich von 10 *cc* Untersuchungsobject in einem Fractionirkölbchen langsam 1 *cc* ab, so wird im Destillate die grösste Menge des etwa vorhandenen Pinens

---

1) Im Original steht 0,002, was augenscheinlich nur ein Druckfehler ist.

2) Im 100 *mm* langen Rohr.

3) Kalmusöle, welche eine geringere Drehung als + 10° zeigen und solche, welche nicht in jedem Verhältniss mit Alkohol von 90 Volumprocenten klare Lösungen geben, sollten im Handel beanstandet werden.

enthalten sein. Zum Nachweise mischt man das Destillat mit 1 *cc* Amylnitrat und 2 *cc* Eisessig, setzt dann tropfenweise unter Umschütteln, während das Ganze im Kältegemisch gut abgekühlt wird, von einem Gemisch aus gleichen Theilen Salzsäure und Eisessig so lange hinzu, als noch eine Blaufärbung entsteht. Bei Anwesenheit von Pinen bildet sich ein weisser Niederschlag von Pinennitrosochlorid. Auf diese Weise können noch 10 % Pinen im Bay-Oel entdeckt werden.

Bei Citronen- und Pomeranzen-Oel haben Schimmel und Cie. den Einfluss der Temperatur auf das specifische Gewicht und das optische Drehungs-Vermögen festgestellt.

		Citronenöl	Pomeranzenöl
Das specifische Gewicht beträgt bei	$+10^0$	0,8625	0,8550
« « « « «	$+20^0$	0,8543	0,8469
« « « « «	$+30^0$	0,8475	0,8396
Die Differenz für 1^0C bei 10—20^0 ist also		0,00082	0,00081
« « « 1^0C « 20—30^0 « «		0,00068	0,00073
Die optische Drehung im 100 *mm* Rohr ist bei	$+10^0$	$+63^0 59'$	$99^0 42'$
« « « « « « « «	$+20^0$	$+62^0 29'$	$97^0 17'$
« « « « « « « «	$+30^0$	$+61^0 11'$	$95^0 5'$
Differenz im Drehungswinkel bei 10—20^0 für 1^0		$9'$	$14,5'$
« « « « 20—30^0 « 1^0		$7,8'$	$13,2'$
$[\alpha]_D = \frac{100\alpha}{L \cdot d}$ b. 10^0 =		$+74^0 10'$	$+116^0 36'$
« « b. 20^0 =		$+73^0 8'$	$+114^0 51'$
« « b. 30^0 =		$+72^0 7'$	$+113^0 15'$

Es ist daher geboten, die Bestimmung des Drehungswinkels immer bei einer bestimmten Temperatur, am besten bei 20 ^{0} C., vorzunehmen, oder die bei anderer Temperatur gewonnenen Ergebnisse durch entsprechende Correctur auf die Temperatur von 20 ^{0} C. umzurechnen.

Zum Nachweise des Geraniols in ätherischen Oelen, welche jedoch mindestens 25 Procent davon enthalten müssen, weil bei geringeren Mengen sich die Verbindung des Geraniols mit Chlorcalcium nicht abscheidet, sondern gelöst bleiben kann, verreiben die Verfasser das vollkommen trockne Oel innigst mit dem gleichen Gewicht frisch getrocknetem, staubfein gepulvertem Chlorcalcium und setzen das Gemisch im Exsiccator 12—16 Stunden lang einer Temperatur von — 4 bis — 5 ^{0} C. aus. Die erhaltene, mehr oder minder feste, zähe Masse wird zerkleinert, mit wasserfreiem Benzol (Aethyläther, Petroläther) verrieben und mittelst der

Luftpumpe abgesaugt, um das nicht an Chlorcalcium gebundene Oel zu entfernen. Die Chlorcalciumverbindung wird dann in Wasser gelöst, das abgeschiedene Oel im Scheidetrichter abgetrennt, gewaschen und destillirt, wobei das Geraniol bei 228—230° C. übergeht.

Die Ausführungen des Berichtes über die Pfefferminzöle des Handels, vom Standpunkte der wichtigsten Pharmakopöen betrachtet, lassen sich nicht wohl kurz wiedergeben und müssen daher im Originale nachgelesen werden.

Zur Bestimmung von Rohfaser nach der Weender Methode kocht man bekanntlich die Substanz zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser, darauf mit verdünnter Natronlauge. W. A. Withers[1]) macht diesem Verfahren den Vorwurf, dass bei eiweissreichen Futterstoffen die durch die Schwefelsäure gefällten Proteïnstoffe die Filtration so erschweren und verlangsamen, dass bei dem fortgesetzten Kochen während dieser längeren Zeit eine Zerstörung von Cellulose stattfindet und demgemäss die für dieselbe erhaltenen Zahlen zu niedrig ausfallen. Er kocht daher erst mit Natron, löst so alle Proteïne und behandelt dann erst mit Schwefelsäure.[2]) Bei Heu gab diese Modification dieselben Zahlen, wie das ältere Verfahren; bei Baumwollsamenkuchen ergab letzteres 2,68 % Rohfaser, während mit Hülfe der Modification (im Mittel aus 5 Versuchen) 3,73 % gefunden wurden. Auf die weiteren Versuche desselben Verfassers[3]) über die Einwirkung der Dauer der einzelnen Operation und der Concentration der Reagentien auf das Ergebniss der Bestimmungen kann hier nur Bezug genommen werden.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Zur Bestimmung des Schwefels im Harn dampft P. Mohr[4]) 10 *cc* des Harns in einer Porzellanschale ein, versetzt den erkalteten Rückstand mit 10—15 *cc* reiner rauchender Salpetersäure und stülpt,

[1]) The Journal of analytical chemistry **4**, 35.

[2]) Hierbei findet ein Stossen der Flüssigkeit, wie es bei dem älteren Verfahren während des Kochens mit Schwefelsäure meist beobachtet wird, gewöhnlich nicht statt.

[3]) A. a. O., p. 37.

[4]) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **20**, 556.

um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, einen Glastrichter über. Nach mehrstündigem Stehenlassen erhitzt er auf dem Wasserbad und verjagt schliesslich nach Wegnehmen des Trichters die Salpetersäure völlig. Der Rückstand wird behufs Entfernung der Kieselsäure wiederholt mit concentrirter Salzsäure eingedampft und im Filtrat die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt in üblicher Weise bestimmt. Beim Pflanzenfresserharn wird als Folge der Einwirkung der Salpetersäure das Auftreten öliger Nitroproducte beobachtet, die sich nicht abfiltriren lassen. Da sie aber beim Erwärmen der Flüssigkeit grossentheils in Lösung gehen und beim Einäschern des Filters verbrennen, so bedeutet das keine Störung. Das Verfahren liefert nach den von Mohr ausgeführten Vergleichsbestimmungen am Thierharn ganz ähnliche, nur um ein Geringes höhere Zahlen als die Verfahren von Liebig und Carius. Bei Menschenharn fallen die Durchschnittswerthe mit den nach Carius gewonnenen zusammen.

Bei der Schwefelbestimmung durch Schmelzen des eingedampften Harns mit Soda und Salpeter findet H. Moreigne[1]) die Verwendung von Porzellantiegeln statt der Silbertiegel empfehlenswerth, nur muss, um das sonst sicher eintretende Springen zu vermeiden, statt Kalisalpeter die äquivalente Menge salpetersauren Natrons zugesetzt werden.

Bestimmung des Harnstoffs im Harn. Schmied[2]) hat auf Kossel's Veranlassung die von Cazeneuve und Hugounenq[3]), von Mörner und Sjöqvist[4]) und von Gumlich[5]) angewandten Methoden zur Bestimmung des Harnstoffs verglichen und ist dabei zu einem vereinfachten Verfahren gelangt. 10 *cc* Harn werden nach Zusatz von Baryumcarbonat in eine Natronglasröhre eingeschmolzen, langsam im Schiessofen auf 180° erhitzt und dann eine volle Stunde auf dieser Temperatur erhalten. Nach dem Abkühlen und Oeffnen der Röhre wird der Inhalt in einen Destillirkolben gespült, das Rohr mit Salzsäure und Wasser nachgewaschen, sodann die Flüssigkeit mit Baryt alkalisch gemacht, das übergehende Ammoniak in $^1/_{10}$ Normalsäure aufgefangen und darin durch Titration bestimmt. Daneben wird eine Ammoniakbe-

1) Bulletin de la soc. chimique de Paris. [3] **11**, 975.
2) Archiv f. Physiologie von du Bois-Reymond **1894**, S. 552.
3) Diese Zeitschrift **27**, 119.
4) Diese Zeitschrift **30**, 388.
5) Diese Zeitschrift **32**, 122.

stimmung in dem ursprünglichen Harn nach Schlösing vorgenommen, und die auf 10 *cc* entfallende Menge von dem durch Destillation erhaltenen Ammoniak in Abzug gebracht. Durch vergleichende Prüfung dieses Verfahrens und der 3 oben angeführten an künstlichen Mischungen von Harnstoff, Ammoniumchlorid und Extractivstoffen, an normalem Harn, sowie an Lösungen von gewissen normalen und pathologischen Harnbestandtheilen ergab sich völlige Uebereinstimmung in den Resultaten des Gumlich'schen und des Schmied'schen Verfahrens. Mörner-Sjöqvist's Methode lieferte etwas höhere, jene von Cazeneuve und Hugounenq etwas niedrigere Werthe. Anwesenheit von Pepton beeinflusst Schmied's und Gumlich's Verfahren nicht. Kreatin (und Kreatinin) gibt bei Schmied's Methode etwas Ammoniak ab, Harnsäure und Hippursäure nicht. Bei Gumlich's Verfahren dagegen erhöht die Gegenwart von Hippursäure die Harnstoffwerthe um ein Geringes.

Zur Bestimmung des Kreatinins im Harn fällt R. Kolisch[1]) 200 *cc* Harn mit so viel Kalkmilch und Chlorcalcium, dass das Gesammtvolum 220 *cc* beträgt, filtrirt, säuert 200 *cc* des Filtrats mit Essigsäure an und lässt zum Syrup eindunsten. Den Rückstand extrahirt er noch heiss vier- bis fünfmal mit Alkohol, bringt diesen in ein Kölbchen, das die Marken 100 und 110 *cc* trägt, füllt bis zur zweiten Marke auf und filtrirt. Zu 100 *cc* des Filtrates setzt er nun eine Lösung von 30 *g* Sublimat, 1,0 *g* essigsaurem Natron und 3 Tropfen Eisessig in 125 *cc* absolutem Alkohol so lange zu, als noch Fällung eintritt. Der sich rasch absetzende Niederschlag wird abfiltrirt und mit absolutem Alkohol, dem etwas Natriumacetat und Essigsäure zugesetzt sind, so lange gewaschen, bis das Filtrat beim Neutralisiren keine Trübung (von Harnstoffquecksilber) mehr zeigt. Durch Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl wird der Stickstoffgehalt des Niederschlages ermittelt und zur Berechnung des Kreatiningehaltes benutzt.

Ueber Nachweis und Bestimmung von Eiweiss im Harn. Zum Nachweis von Eiweiss im Harn empfiehlt E. Riegler[2]) die Verwendung von Asaprol (α-monosulfosaures β-Naphtholcalcium) in 10 procentiger und mit einem Zehntel des Volums an concentrirter Salzsäure versetzter Lösung. Dieselbe fällt, bei Zusatz von 10 Tropfen zu 4—5 *cc* Harn, Eiweiss, Albumosen und Peptone bis zu einer Verdünnung von 0,01 %.

---

1) Centralbl. f. innere Medicin 1895, Nr. 11.
2) Wiener klinische Wochenschrift 1894, Nr. 52.

Beim Erwärmen löst sich der Albumosen- und Peptonniederschlag, während die Eiweiss-Fällung ungelöst bleibt. Filtrirt man von letzterer ab, so zeigt Trübung des Filtrats beim Erkalten die Anwesenheit von Albumose oder Pepton an.

H. Zeehuisen[1]) legt auf die von Hammarsten empfohlene Verdünnung des Harns bei der Eiweissprobe Gewicht. Bringt man Harn durch Wasserzusatz auf die Dichte 1,005, so gelingt die Heller'sche Probe noch bei einem Eiweissgehalt, bei dem die meisten übrigen Eiweissreagentien im Stiche lassen und unterliegt doch nicht den Täuschungen, welche durch Ausfallen von Uraten und anderen Bestandtheilen bei Ausführung im unverdünnten Harn eintreten können.

Die densimetrische Bestimmung des Eiweisses in thierischen Flüssigkeiten, bei welcher die Dichte der eiweisshaltigen Flüssigkeit vor und nach der Coagulation verglichen und die ermittelte Dichteabnahme zur Berechnung der gelöst gewesenen Eiweissmenge benutzt wird, hat in jüngster Zeit durch Th. Lohnstein[2]) in mehrfacher Beziehung Vereinfachung und Verbesserung erfahren. Dabei kommen im Hinblick auf die bisher gemachten Vorschläge[3]) namentlich folgende Momente in Betracht. 1) Wie sich auf rechnerischem Wege und durch den Versuch ergibt, ist die Dichtigkeitsabnahme dem Eiweissgehalt direct proportional, sobald, abweichend von dem bisherigen Vorgehen, bei der Berechnung stets der Gehalt an Eiweiss in 100 *cc*, statt in 100 *g* Flüssigkeit zu Grunde gelegt wird. Dem entsprechend ist der Factor, mit welchem der ermittelte Dichtigkeitsunterschied multiplicirt werden muss, um den Eiweissgehalt zu erhalten, eine Constante. Lohnstein ermittelte ihn an Eiereiweisslösungen zu 359,92 oder rund 360 im Mittel von 5 Versuchen, welche Werthe von 351,2 bis 366,1 ergaben, und prüfte seine Anwendbarkeit auf Eiweissharn und Hydroceleflüssigkeit, wobei sich befriedigende Uebereinstimmung der berechneten und der durch Wägung ermittelten Werthe ergab. 2) Die bisher gemachte Annahme, dass die Flüssigkeit, welche die abfiltrirten Eiweissgerinnsel durchtränkt, mit dem Filtrat gleiche Dichte besitzt, ist nicht sichergestellt. Zweckmässiger ist es, diesen Theil der löslichen Bestandtheile den Coagulis zu entziehen und mit zur Dichtebestimmung zu benutzen.

---

1) Zeitschrift f. klin. Medicin **27**, 180.
2) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiol. **59**, 479 und **60**, 136.
3) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 266.

3) Soweit beim Vergleich der Dichte von Harn und Filtrat Temperaturcorrectionen nöthig werden, ist zu berücksichtigen, dass sich Salzlösungen stärker ausdehnen als destillirtes Wasser. Betrachtet man z. B. den Harn als eine Lösung von 1 % Kochsalz und 2 % Harnstoff, so ergibt sich eine Mehrausdehnung gegenüber reinem Wasser von 0,000036 für eden Grad zwischen 15° und 20°. 4) Die Dichtebestimmung geschieht mit dem jüngst beschriebenen empfindlichen Araeometer von Lohnstein[1]).

Mit Rücksicht auf diese Gesichtspunkte hat Lohnstein mehrere Verfahrungsweisen ausgemittelt. Von seinen Vorschlägen sollen hier bloss diejenigen wiedergegeben werden, welche sich ihrer Bequemlichkeit wegen zu allgemeinerer Verwendung eignen, während betreffs der übrigen sowie betreffs der theoretischen Begründung auf das Original verwiesen werden muss. Ein vergleichsweise einfaches und wenig zeitraubendes Verfahren ist das nachstehende.

Man entnimmt dem zu untersuchenden Harn zwei Proben zu je 125 *cc*. Die eine wird im Wasserbad bis zur beginnenden Trübung erwärmt, dann tropfenweise mit concentrirter Essigsäure bis zur grobflockigen Gerinnung versetzt. Setzt man nach 5 Minuten noch 1 oder 2 Tropfen concentrirte Essigsäure hinzu und lässt noch 5—10 Minuten im kochenden Wasserbad stehen, so ist meist die Eiweissabscheidung eine vollständige. Man filtrirt, spült den Niederschlag mit wenig Wasser nach, bringt ihn sammt Filter in das zur Coagulation benutzte Becherglas zurück, zieht ihn mit etwa 100 *cc* Wasser, oder in zwei Fractionen zu 50 *cc* Wasser, auf dem Wasserbade aus und vereinigt sämmtliche Filtrate. Dieselben sollen zusammen vorläufig etwas weniger als 250 *cc* ausmachen. Die andere nicht coagulirte Harnprobe wird nun mit genau eben so viel Tropfen Essigsäure, als bei der ersten Portion verbraucht worden waren, versetzt und ebenfalls mit destillirtem Wasser auf nahe 250 *cc* gebracht. Beide Harnproben werden in einem Gefäss mit Wasser auf gleiche Temperatur gebracht, und mit Wasser auf genau 250 *cc* aufgefüllt. Die Differenz der jetzt mit Lohnstein's Araeometer ermittelten Dichten mit 720 ($= 2 \times 360$) multiplicirt, ergibt den Eiweissgehalt.

Ein zweites in Vorschlag gebrachtes, in etwa einer halben Stunde ausführbares Verfahren umgeht die Verdampfung der Flüssigkeit durch Coagulation unter Oelabschluss. Eine Probe von 250 *cc* wird in einen

1) Diese Zeitschrift **34**, 65 und 185.

etwa 300 *cc* haltenden, am oberen Ende mit einer Erweiterung versehenen Kolben gebracht und mit etwa 20 *cc* Olivenöl bedeckt. Der Kolben wird im Wasserbad erhitzt. Ist Trübung eingetreten, so wird mit einigen Tropfen Eisessig völlige Coagulation erzielt. Dieselbe Menge Eisessig wird einer zweiten Probe der Flüssigkeit von 250 *cc* zugefügt. Man bringt nun beide Flüssigkeiten auf gleiche Temperatur, filtrirt die erste Probe und bestimmt im Filtrat wie in der zweiten Portion die Dichte bis auf 5 Decimalen. Die Differenz mit 360 multiplicirt gibt den Eiweissgehalt, und zwar nach den beigebrachten Belegen zu schliessen, mit grosser Genauigkeit [1]).

Während die bisher besprochenen Verfahren im Princip nicht von den älteren, seit Lang benutzten densimetrischen Methoden abweichen, geht eine weitere von Lohnstein empfohlene Modification von dem Gedanken aus, das abgeschiedene Eiweiss in einer Flüssigkeit von bekanntem specifischem Gewicht zu lösen und die Eiweissmenge aus der Dichtigkeitszunahme zu berechnen. Das Volumen v einer concentrirten Natronlauge wird durch Wasser auf das Volumen V gebracht. Von der Eiweisslösung werden V *cc* entnommen und coagulirt. Das Gerinnsel wird durch Auswaschen und Ausziehen in der Wärme von anhaftenden Salzen befreit, eventuell auch mit Alkohol und Aether gewaschen, mit einem Hornspatel vom Filter abgelöst und mit v *cc* der unverdünnten Natronlauge und etwas Wasser übergossen. Das Coagulum löst sich schon in der Kälte oder beim Erwärmen im Wasserbade auf. Dann wird so viel Wasser zugesetzt, dass das Volum nach dem Erkalten bei Zimmertemperatur V wird. Die Dichte dieser Natronalbuminat enthaltenden Lauge übertrifft natürlich diejenige der in gleichem Maasse verdünnten reinen Natronlauge, und die Differenz gestattet einen Schluss auf die Menge gelösten Eiweisses. Nach Lohnstein's Bestimmungen muss diese Differenz mit dem Factor 402,45 [2]) multiplicirt werden, um den Eiweissgehalt in 100 *cc* zu erfahren. Der Zahlenwerth von v:V ist an sich gleichgültig. Lohnstein wählte

---

[1]) Da bei diesem Verfahren, obgleich von der Extraction der Eiweisscoagula abgesehen wird, gute Resultate erzielt werden, scheint diese nicht unumgänglich nöthig. Dazu kommt noch, dass erfahrungsgemäss selbst ein mehrmaliges Extrahiren von grobflockigen Eiweissgerinnseln nie zu einer Erschöpfung des Coagulums führt.

[2]) Diese Zahl ist das Mittel von 4 an Eiereiweisslösungen ausgeführten Bestimmungen, die für den Factor einen Werth von 400,5 bis 404 ergaben.

$v = 5\,cc$, $V = 55\,cc$ und benutzte als Maassgefäss für V einen Kolben mit am Orte der Marke verengtem Halse und einem am Boden angebrachten Ausflusshahn, durch dessen Oeffnen das rasche Ausfliessen der Flüssigkeit aus dem umgekehrten Gefässe ermöglicht wird. Hat man nach Festsetzung von v und V ein für allemal die Dichte der im Verhältniss $v : V$ verdünnten Lauge ermittelt, so bedarf es zur Bestimmung des Eiweissgehaltes nur einer einzigen Dichtebestimmung. In Betreff der Temperaturcorrection ist zu berücksichtigen, dass sich Natronlauge noch stärker als Kochsalzlösung ausdehnt. In der Nähe von 20° erhöht jedes Procent NaOH den Ausdehnungscoëfficienten der Lauge um 0,000031.

Eine Reihe von Lohnstein mitgetheilter Analysen zeigt, dass das Verfahren beim Harn sehr annähernd die gleichen Werthe liefert wie die Wägung. Man kommt dabei mit dem Lohnstein'schen vierstelligen Araeometer aus. Bei eiweissarmen Harnen ist es zweckmässig, ein Mehrfaches des Volums V zu benutzen, wenn man es nicht vorzieht, das empfindlichere Araeometer mit auf 5 Decimalstellen berechnetem Gewichtssatz zu benutzen. Natürlich muss die Berechnung dem entsprechend abgeändert werden.

Da es nach dem eben Ausgeführten wünschenswerth ist, vor der Wahl des Volums der Eiweisslösung eine Vorstellung von dem Eiweissgehalt der Flüssigkeit zu haben, empfiehlt Lohnstein, behufs vorläufiger Orientirung in folgender Weise vorzugehen. Man bringt Hühnereiweiss, das regelmässig 11 — 13 % coagulable Eiweissstoffe enthält, mit Wasser auf das sechsfache Volum und filtrirt. Wird das Filtrat auf das 165fache verdünnt, so erhält man eine nahe 0,01 procentige Eiweisslösung. Diese dient als Vergleichsflüssigkeit. Man braucht nun bloss eine Probe des Harns so zu verdünnen, dass ein kleiner Theil davon, im Reagensglas mit $^1/_5$ Volum concentrirter Essigsäure und 1 Tropfen 5procentiger Ferrocyankaliumlösung versetzt, die gleiche Opalescenz gibt wie unter genau gleichen Bedingungen dieselbe Menge der 0,01procentigen Vergleichslösung. Die Berechnung des annähernden Eiweissgehaltes ist durch die benöthigte Verdünnung gegeben. Die von Lohnstein mitgetheilten Belegbestimmungen zeigen eine immerhin beachtenswerthe Annäherung an die durch Wägung gefundenen Werthe und dürfte das rasch (in etwa 15 Minuten) ausführbare Verfahren den klinischerseits zu stellenden Ansprüchen an Genauigkeit besser genügen als das viel verbreitete Esbach'sche Albuminimeter.

Ein optisches Verfahren zur Eiweissbestimmung im Harn hat A. Clarency[1]) beschrieben. Aus der Stärke der durch Trichloressigsäure oder das Esbach'sche Reagens erzeugten Trübung wird der Eiweissgehalt erschlossen. Da der hierzu benöthigte Apparat von Aglot bei uns keine Verbreitung hat, sei von der näheren Beschreibung des Verfahrens abgesehen.

Zum Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn hat A. Jolles vor Kurzem ein empfindliches Verfahren angegeben.[2]) Behufs Vereinfachung schlägt er nunmehr vor[3]), das Abpipettiren der Chloroformemulsion durch Verwendung eines Schüttelcylinders zu umgehen, der im wesentlichen eine 15 ^{mm} weite und 300 ^{mm} hohe Bürette darstellt, die sich unten erst konisch verjüngt, dann zu einer etwa 10 *cc* fassenden Ausbauchung erweitert, endlich in ein mit seitlich eingeschliffenem Glasstöpsel versehenes enges Rohr ausgeht. In der birnförmigen Ausbauchung setzt sich nach dem Schütteln des Harns mit Chlorbaryum und Chloroform, letzteres sammt dem gallenfarbstoffhaltigen Niederschlag ab und kann durch Ablaufenlassen wie aus einem Scheidetrichter von dem überstehendem Harn getrennt werden. Das abgelassene Gemenge von Chloroform und Niederschlag wird auf dem Wasserbad von Chloroform befreit, der Rückstand mit 1 bis 2 Tropfen concentrirter Salpetersäure vorsichtig auf das Auftreten des charakteristischen grünen und blauen Ringes geprüft.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **H. Bayerlein.**

Das Atomgewicht des Strontiums, welches 1816 von Stromeyer und von Rose, 1843 von Salvetat, 1845 von Pelouze, 1858 von Marignac, 1859 von Dumas bestimmt wurde, hat Theodore William Richards[4]), wie bereits früher in Aussicht gestellt[5]), einer Neubestimmung unterworfen.

---

[1]) J. de Pharmacie et de Chimie [5] **30**, 484.

[2]) Diese Zeitschr. **33**, 503.

[3]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 460.

[4]) Proceedings of the american academy of arts and sciences **30**, 369; vom Verfasser eingesandt.

[5]) Diese Zeitschrift **33**, 135.

Richards wählte, wie zu seinen ersten Untersuchungen über das Baryumatomgewicht auch zu diesen Bestimmungen, als Verbindungsform das Bromid. Nach den Untersuchungen des Verfassers über die Eigenschaften des Strontiumbromids wird das wasserfreie Salz durch Schmelzen in einem Strom trockner Bromwasserstoffsäure bei 630 ° C. in reinstem, der Formel $SrBr_2$ entsprechendem, Zustande erhalten. Es besitzt so dargestellt ein specifisches Gewicht von 4,216 und löst sich in Wasser zu einer vollkommen neutralen Flüssigkeit. Von beigemengtem Baryum- und Calciumbromid lässt es sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen.

Das zu den Untersuchungen verwandte Strontiumbromid wurde nach 6 verschiedenen Methoden dargestellt und jede Partie auf ihre Reinheit geprüft.

1. Das Material zu den vorläufigen Untersuchungen und der in den Tabellen unter Nr. 13 aufgeführten Analyse wurde auf folgende Weise hergestellt. 500 *g* reinstes Strontiumnitrat des Handels wurden in 2 *l* reinem Wasser gelöst, mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und nach einigen Tagen die klare Lösung von dem entstandenen geringen Niederschlag getrennt. Die saure Flüssigkeit wurde hierauf durch Eindampfen concentrirt, von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Strontian durch Filtriren getrennt, das Filtrat zweimal langsam zur Krystallisation gebracht und die erhaltenen Krystallmassen durch Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge, in der sich etwa vorhandene Calcium- und Magnesiumsalze befanden, getrennt. Das so erhaltene Strontiumnitrat wurde durch kohlensaures Ammon in das Carbonat übergeführt, dieses in reinster Bromwasserstoffsäure gelöst, in einer Platinschale zur Trockne gebracht und geschmolzen. Da das Strontiumcarbonat nicht ganz frei von Nitrat war, so wurde beim Eindampfen mit Bromwasserstoffsäure etwas Platin aufgelöst, zu dessen Entfernung die alkalisch reagirende Wasserlösung der Schmelze mit Bromwasserstoffsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff versetzt wurde. Aus der vom Schwefelplatin getrennten Flüssigkeit wurde der Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt und das Strontiumbromid durch zweimalige Krystallisation und Waschen der Krystalle mit Alkohol im reinsten Zustande gewonnen.

2. Bei der zweiten Methode der Reindarstellung des Bromstrontiums diente als Ausgangsmaterial ebenfalls Strontiumnitrat, das in gleicher Weise wie bei 1 behandelt und viermal umkrystallisirt wurde. Durch Glühen in einem Nickeltiegel, wobei keine Spur Nickel in das Präparat gelangte, wurde das Nitrat in Oxyd übergeführt. Die filtrirte

wässrige Lösung des Glührückstandes wurde zweimal in einer Platinflasche krystallisiren gelassen, wodurch alle Reste von salpetersaurem oder salpetrigsaurem Salz entfernt wurden, und hierauf die Krystalle von Strontiumoxydhydrat in reinster Bromwasserstoffsäure gelöst. Diese Strontiumbromidlösung wurde zur Krystallisation eingedampft, die Krystalle entwässert und geschmolzen, die Schmelze wieder in Wasser gelöst, stehen gelassen und filtrirt. Die aus diesem Filtrate erhaltenen Krystalle von Strontiumbromid wurden zu der in Tabelle III, Seite 497 unter 14 aufgeführten Analyse verwandt.

3. Bei dieser Art der Reindarstellung des Strontiumbromids bediente sich Richards der von Barthe und Falières[1]) empfohlenen Methode. Die Wasserlösung von Chlorstrontium (purum des Handels) wurde mit Ammoniak und etwas kohlensaurem Ammon versetzt und der hierdurch entstandene, Eisen und Thonerde enthaltende, Niederschlag abfiltrirt. Aus dem Filtrate wurde durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure das Strontium als Sulfat gefällt, abfiltrirt, erst mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen, um es von Magnesia und Kalk zu befreien. Nach dem Verschwinden der sauren Reaction des Waschwassers wurde das Strontiumsulfat mit so viel kohlensaurem Ammon behandelt, als zur Ueberführung der Hälfte des Sulfats in Carbonat erforderlich war. Diese Mischung von Strontiumsulfat und Strontiumcarbonat wurde nun durch Decantiren mit Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser nur noch Spuren von Schwefelsäure enthielt, hierauf mit reiner Salzsäure versetzt und in einer Glasflasche neun Monate lang unter gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die Strontiumchloridlösung filtrirt und in einer Platinschale eingedampft, bis die grösste Menge der freien Salzsäure entfernt war; die Lösung des Rückstandes wurde mit Ammon neutralisirt und, nach dem Schütteln mit etwas kohlensaurem Ammon, filtrirt. Das stark verdünnte Filtrat wurde mit kohlensaurem Ammon im Ueberschuss versetzt und der Niederschlag von Strontiumcarbonat so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaction mehr zeigte. Durch Lösen in reinster Salpetersäure wurde das Carbonat in Nitrat verwandelt und dieses in einer Platinschale zweimal umkrystallisirt. Jede Krystallisation wurde mit wenig Wasser unter Zusatz von Alkohol gewaschen, die Mutterlauge liess bei sorgfältigster Prüfung keine Spur von Calcium er-

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3] 7, 104.

kennen. 200 *g* dieser reinsten Krystalle wurden nach dem Trocknen bei 130 ° C. in ungefähr 1 *l* reinstem Wasser gelöst und in eine grosse Platinschale filtrirt. In diese Flüssigkeit wurde durch eine Platinröhre erst reines Ammoniakgas und dann reine Kohlensäure geleitet, das hierdurch gefällte Strontiumcarbonat wurde durch Decantation gewaschen, im Dampfbade getrocknet und in einem Platintiegel, der in einen andern gestellt war, über einer Spirituslampe erhitzt. Ein Theil dieses Präparates wurde in reinster Bromwasserstoffsäure gelöst und diese Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensauren Strontian längere Zeit behandelt. Das aus der Lösung durch Eindampfen erhaltene Strontiumbromid wurde nun in einer Platinschale über der Spirituslampe geschmolzen, die Wasserlösung der Schmelze nach längerem Stehen filtrirt, aus dem Filtrate nach dem Ansäuern mit Bromwasserstoffsäure das Strontiumbromid nochmals zweimal umkrystallisirt und jede der Krystallisationen mit reinstem Alkohol gewaschen. Das so erhaltene Präparat diente zu den in den Zusammenstellungen unter Nr. 1, 2, 3, 5, 6, 7, 12, 15, 16, 17 und 18 aufgeführten Bestimmungen.

4. Das nach dieser Methode erhaltene Salz wurde zu der unter 9 aufgeführten Analyse verwandt. Seine Darstellung geschah aus einem Theil des bei Methode 3 erhaltenen kohlensauren Strontians. Die Reinigung wurde wie dort beschrieben durchgeführt, das Strontiumbromid aber zweimal geschmolzen und nach jedem Schmelzen zweimal umkrystallisirt.

5. Aus den, bei den vier beschriebenen Darstellungsmethoden des Strontiumbromids erhaltenen vereinigten Mutterlaugen wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren eine weitere Menge reinstes Bromstrontium dargestellt, welche zur Ausführung der unter Nr. 4, 8 und 19 in den Zusammenstellungen aufgeführten Analysen diente.

6. Das bei 3 erhaltene Strontiumsulfat wurde mit so viel kohlensaurem Ammon behandelt, dass es bis auf ungefähr 20 *g* in Carbonat übergeführt wurde; die Umwandlung des Carbonats in das Chlorid, beziehungsweise in das Nitrat, geschah in ähnlicher Weise wie bei Methode 3. Die schliesslich erhaltene Nitratlösung wurde während einer Woche mit einer geringen Menge reinen Strontiumcarbonats unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Die filtrirte Lösung von reinem Nitrat wurde kochend heiss in feinem Strahl in eine kochende Lösung von oxalsaurem Ammon gegossen, das entstandene Strontiumoxalat wurde filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, nach dem Trocknen gepulvert und durch Glühen in Carbonat

verwandelt. Dieses wurde mit der äquivalenten Menge von reinem Bromammonium in einer Platinschale so lange erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entwich, worauf das gebildete Strontiumbromid in einem Platintiegel geschmolzen wurde; auf diese Weise wurden 100 *g* Bromstrontium dargestellt. Die wässrige, alkalisch reagirende Lösung der Schmelze wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, das ausgeschiedene Strontiumsulfat abfiltrirt, das Filtrat durch Eindampfen auf ungefähr 120 *cc* gebracht und mit 200 *cc* reinstem Alkohol versetzt, um Spuren von Strontium- und Baryumsulfat zu entfernen.

Nach eintägigem Stehen wurde filtrirt und das Bromstrontium aus dem Filtrat durch dreimaliges Umkrystallisiren rein erhalten.

Dieses Präparat wurde zu Analyse Nr. 10, und eine weitere Menge, die aus der reinen Mutterlauge erhalten wurde, zu Analyse Nr. 11 verwandt.

Die gute Uebereinstimmung der erhaltenen Analysenresultate beweist die Gleichheit in der Zusammensetsung der nach diesen verschiedenen Methoden gewonnenen Präparate.

Betreffs der Darstellung der zu den eben beschriebenen Reinigungsverfahren verwandten Reagentien und des zu den Untersuchungen benutzten Silbers müssen wir auf das Original verweisen.

Die Ermittelung des Atomgewichts des Strontiums geschah sowohl durch Bestimmung der Menge metallischen Silbers, die zur Fällung des im Bromstrontium enthaltenen Broms erforderlich war, als auch durch Bestimmung des dabei gebildeten Bromsilbers.

Um das nach obigen Methoden dargestellte Bromstrontium im trocknen und neutralen, zu den Wägungen geeigneten Zustande zu erhalten, wurde dasselbe in einem im Original ausführlich beschriebenen und abgebildeten Apparate in einem Gasgemisch aus reinstem und trocknem Stickstoff, Wasserstoff und Bromwasserstoff geschmolzen. Zu diesem Zwecke wurde das fast wasserfreie, gepulverte Salz in ein Platinschiffchen gebracht, in eine Verbrennungsröhre eingeführt und in einem Strome reiner, trockner Luft bei 200 ° C. getrocknet. Hierauf wurde durch Hindurchleiten des Gasgemisches von Stickstoff, Wasserstoff und Bromwasserstoff die Luft aus dem Apparat verdrängt, und nun das Schiffchen langsam zur Kirschrothgluth erhitzt, bis das Bromstrontium vollständig geschmolzen war. War dies erreicht, so liess man die Temperatur auf etwa 600 ° C. sinken, stellte die Zufuhr von Bromwasserstoffgas ab und liess nur noch ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff durch den

Apparat gehen, um einen etwaigen, vom Bromstrontium aufgenommenen Ueberschuss an Bromwasserstoff zu entfernen. Das Schiffchen mit dem erstarrten Bromstrontium wurde, noch rothglühend, rasch in ein Wägegläschen gebracht, dieses verschlossen in einem Exsiccator erkalten gelassen und dann das Bromstrontium zur Wägung gebracht; alle ausgeführten Wägungen sind auf das Vacuum reducirt.

Auf eine vom Verfasser construirte Exsiccatorröhre, die an Stelle der gewöhnlichen Exsiccatoren verwandt wurde und die im Original abgebildet und beschrieben ist, können wir hier nur verweisen.

I. Verhältniss von Silber zu Bromstrontium.

Die Ermittelung dieses Verhältnisses wurde nach 3 Methoden ausgeführt.

1. Reinstes metallisches Silber, dessen Menge etwas mehr betrug als dem angewandten Strontiumbromid entsprach, wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung verdünnt und zu der in einer Stöpselflasche sich befindenden Bromstrontiumlösung gesetzt. Nach längerem Stehen unter wiederholtem Schütteln wurde das gebildete Bromsilber abfiltrirt und ausgewaschen, die Waschwasser concentrirt und das darin enthaltene Silber nach der Volhard'schen Methode bestimmt. Da diese aber etwas zu niedrige Resultate liefert, so sind die auf diese Weise erhaltenen Werthe auch als etwas zu niedrig zu betrachten. Die Differenz zwischen der angewandten Silbermenge und dem so ermittelten Ueberschuss ergibt das dem Strontiumbromid entsprechende Silber. Die auf diese Weise ausgeführten Bestimmungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I.

Laufende Nummer.	Angewandtes Bromstrontium *g*	Angewandtes Silber *g*	Gefundener Silberüberschuss *mg*	Gewicht des dem Bromstrontium entsprechenden Silbers *g*	Verhältniss von Bromstrontium zu Silber $\left(\frac{SrBr_2}{Ag_2}\right)$	Atomgewicht des Strontiums
1	1,49962	1,30893	1,38	1,30755	114,689	87,658
2	2.41225	2,10494	1,43	2,10351	114,677	87,633
3	2.56153	2.23529	1.72	2,23357	114,683	87,644
4	6,15663	5,3686	0,2	5,3684	114,683	87,644
	12,63003			11.01303	114.683	87,644

2. Methode 2 gründet sich auf das von **Hoskyns Abrahall** bei der Bestimmung des Atomgewichts des Bors[1]) angewandte Verfahren zur Ermittelung des Silberüberschusses durch Titration. Die so erhaltenen Resultate sind in Tabelle II unter Nr. 5, 6, 7 und 8 zusammengestellt, sie sind nach Angabe des Verfassers genauer als die nach Methode 1 erhaltenen.

3. Bei der dritten Bestimmungsmethode wurde die Strontiumbromidlösung mit einer zur Fällung nicht vollkommen hinreichenden Menge Silberlösung versetzt und nun von einer verdünnten Silbernitratlösung, von der 1 *cc* ein Milligramm Silber enthielt, so lange zugesetzt, bis Proben der über dem Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit äquivalente Lösungen von Silber und Bromwasserstoffsäure gleich stark trübten. Zur Erkennung der sehr schwachen Opalescenzen benutzte Verfasser einen von ihm construirten Apparat, den er »Nephelometer« nennt. Betreffs näherer Beschreibung desselben und der damit ausgeführten Bestimmungen geringer Mengen Chlors verweisen wir auf die Originalabhandlung. Mit Hülfe dieser Methode wurden die in Tabelle II unter Nr. 9, 10, 11 und 12 aufgeführten Resultate erhalten.

Tabelle II.

Laufende Nummer	Angewandtes Bromstrontium *g*	Zur Fällung des Broms verbrauchte Menge Silber *g*	Verhältniss von Bromstrontium zu Silber $\left(\frac{Sr\,Br_2}{Ag_2}\right)$	Atomgewicht des Strontiums
5	1,49962	1,30762	114,683	87,645
6	2,41225	2,10322	114,693	87,667
7	5,24727	4,57502	114,694	87,668
8	6,15663	5,3680	114,691	87 663
	15,31577	13,35386	114,692	87,663
9	2,9172	2,5434	114,697	87,675
10	3,8946	3,3957	114,692	87,665
11	4,5426	3,9607	114,692	87,665
12	5,2473	4,5750	114,695	87,671
	16,6017	14,4748	114,694	87,668

[1]) Diese Zeitschrift **32**, 525.

II. Verhältniss des Bromsilbers zu Bromstrontium.

Zur Bestimmung dieses Verhältnisses wurde das gefällte Bromsilber gewogen. Die Strontiumbromidlösung wurde stets mit überschüssiger Silberlösung versetzt, die minimalen Mengen Bromsilber, die vielleicht in den Waschwassern sich befanden, wurden hier unberücksichtigt gelassen. Das gefällte Bromsilber wurde in einem Gooch'schen Tiegel gesammelt und ausgewaschen, die dabei in das Filtrat gelangten Spuren Asbest (0,04 — 0,2 *mg*) wurden getrennt bestimmt und in Rechnung gezogen. Der Bromsilberniederschlag wurde in einem Porzellantiegel geschmolzen und dann gewogen. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in Tabelle III zusammengestellt, zu den Analysen Nr. 16—19 wurden die bei den früheren Bestimmungen erhaltenen Bromsilbermengen verwandt.

Tabelle III.

Laufende Nummer	Angewandtes Bromstrontium *g*	Gefundenes Bromsilber *g*	Verhältniss von Bromstrontium zu Bromsilber $\left(\frac{Sr\,Br_2}{2\,Ag\,Br}\right)$	Atomgewicht des Strontiums
13	1,6086	2,4415	65,886	87,669
14	1,8817	2,8561	65,884	87,662
15	4,5681	6,9337	65,883	87,657
	8,0584	12,2313	65,8834	87,660
16	1,49962	2,27625	65,881	87,652
17	2,41225	3,66140	65,883	87,660
18	2,56153	3,88776	65,887	87,674
19	6,15663	9,34497	65,882	87,654
	12,63003	19,17038	65,883	87,659

Aus den 5 erhaltenen Mittelwerthen der 19 Einzelbestimmungen ergibt sich für das Strontium die Atomgewichtszahl 87,659 auf Sauerstoff = 16 bezogen. Schliesst man den aus den Bestimmungen der Tabelle I erhaltenen Mittelwerth aus, so erhält man für das Strontium die Atomgewichtszahl 87,663. Die vom Verfasser durch Untersuchung des Strontiumchlorids bis jetzt erhaltenen Resultate lassen diesen Werth als nicht zu hoch erscheinen, und darf derselbe als der wirklichen Grösse entsprechend betrachtet werden.

Für die gebräuchlichen Normen ergibt sich demnach das Atomgewicht des Strontiums zu **87,66** wenn O = 16, zu 87,44 wenn O = 15,96 und zu 87,01 wenn O = 15,88.

Ueber das Atomgewicht des Nickels und Kobalts und eine Neubestimmung des Atomgewichts des Eisens von Clemens Winkler.[1]) Dem Verfasser sind gegen die Richtigkeit der von ihm zuletzt ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Nickels und Kobalts [2]) Einwendungen gemacht worden, und zwar namentlich weil der gefundene Kobaltwerth höher ist als der Nickelwerth. Bei denselben wurde die Reinheit des zu den Untersuchungen verwandten Jods und Wasserstoffs und der zur Wägung gelangten Metalle angezweifelt.

Winkler erklärt dagegen, dass das von ihm verwandte Jod nach der von C. Meineke angegebenen Methode [3]) gereinigt wurde und dass es vollkommen frei von Cyan und Jodkalium gewesen sei; er bemerkt ferner, dass, selbst wenn in dem Jod Spuren eines Fremdkörpers enthalten gewesen wären, dieselben keine Aenderung in dem Verhältniss zwischen den Atomgewichtswerthen von Nickel und Kobalt, dessen Ermittelung ja der Zweck der Arbeit gewesen, hervorgerufen haben könnten, da zu jeder Versuchsreihe Jod von der nämlichen Darstellungsweise verwandt wurde.

Was die von ihm befolgte Reindarstellung des Nickels und Kobalts betrifft, so glaubt Winkler, dass man auf keinem anderen Wege reinere Metalle zu erhalten im Stande sei; das schliessliche Glühen der Metalle im Wasserstoffstrom musste wegen des geringen Oxydgehaltes des Kobalts ausgeführt werden; der hierzu verwandte Wasserstoff war absolut rein, er wurde auf's Sorgfältigste gewaschen und getrocknet und schliesslich über eine lange Schicht glühenden Eisendrahtgewebes geleitet.

Die Behauptung, dass das Nickel und Kobalt beim Glühen im Wasserstoffstrom dieses Gas durch Occlusion zurückhalten könnten, wodurch ein Fehler in den Bestimmungen bedingt werde, bezeichnet Verfasser nicht als grundlos, der Fehler ist aber so gering, dass er auf die Resultate keinen nennenswerthen Einfluss auszuüben vermag.

Nach den Angaben Raoult's[4]) nimmt metallisches Nickel Wasserstoff auf, verliert denselben aber bei Glühhitze fast völlig wieder, auch

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie **8**, 291; vom Verfasser eingesandt.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 258.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 604.
[4]) Comptes rendus **69**, 826.

bei gewöhnlicher Temperatur gibt es ihn allmählich wieder ab. Ganz analog verhält sich das Eisen; für das Kobalt fehlt es an derartigen Beobachtungen. Winkler nimmt aber an, dass bei dem sonstigen so ähnlichen Verhalten dieser drei Metalle, das Kobalt wohl auch hierin mit dem Nickel und Eisen übereinstimmt.

Der Verfasser führt an Hand der bei dem Eisen beobachteten Occlusionsverhältnisse eine Berechnung durch, aus der sich ergibt, dass dabei, wenn nach seiner Methode das Atomgewicht bestimmt worden sei, anstatt des wirklichen Atomgewichtes des Eisens 55,88 (O = 15,96), der Werth 55,8725, respective bei Annahme extremer Verhältnisse, 55,8634 gefunden würde.

Um auch praktisch den Einfluss dieses Umstandes zu ermitteln, hat Winkler in gleicher Weise wie bei Kobalt und Nickel das Atomgewicht des Eisens ermittelt und dabei eine Versuchsreihe mit im Wasserstoffstrom geglühten und eine mit nicht so behandeltem Metall ausgeführt.

Zu den Bestimmungen verwandte er das nämliche Jod wie bei seinen Untersuchungen über das Nickel und Kobalt und reinstes Eisen des Handels in Form dünnen, weichen Eisendrahtes, dessen Gehalt an Eisen zu 99,9 % angenommen wurde. Eine weitere Reinigung unterblieb, da die Versuche ja wesentlich bezweckten, den Einfluss der Wasserstoffocclusion kennen zu lernen, nicht aber das Atomgewicht des Eisens mit denkbar grösster Genauigkeit zu ermitteln.

Der Verfasser hält ein Vorhandensein von Wasserstoff in dem Draht für ausgeschlossen, da derselbe einerseits nach den Untersuchungen Ledebur's[1]) etwas Oxyduloxyd enthält, und andererseits die Darstellung des Drahtes zu einer solchen Annahme nicht berechtigt.

Der durch Abreiben mit Sandpapier sorgfältigst gereinigte Eisendraht wurde wie das Nickel und Kobalt in Jod gelöst und der Jodüberschuss durch Titration ermittelt, was mit tadelloser Schärfe ausgeführt werden konnte; die mit dem ursprünglichen Eisendraht erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle (Seite 500) zusammengestellt.

---

1) Stahl und Eisen 2, Heft 5.

Angewandt		Angewandtes Jod	Verbrauch an thioschwefelsaurem Natron 1 *cc* = 0,013415 *g* Jod	Verbrauchtes Jod	Atomgewicht des Eisens
Eisendraht mit 99,9 % Fe	Reines Eisen				
g	*g*	*g*	*cc*	*g*	
0,5732	0,5726	2,7101	9,28	2,585609	56,0418
0,5784	0,5778	2,7220	8,47	2,608375	56,0572
0,5727	0,5721	2,7360	11,41	2,582935	56,0508
				Mittel:	56,0499

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde der nämliche Eisendraht, genau so wie früher das Nickel und Kobalt, eine Stunde im Wasserstoffstrom zur mässigen Rothgluth erhitzt, im Wasserstoffstrom erkalten gelassen und hierauf der Behandlung mit Jod wie oben unterworfen. Das verwandte Jod entstammte der für die obigen Versuche dargestellten Menge. Mit dem im Wasserstoff erhitzten Eisen wurden folgende Resultate erhalten:

Angewandt		Angewandtes Jod	Verbrauch an thioschwefelsaurem Natron 1 *cc* = 0,013415 *g* Jod	Verbrauchtes Jod	Atomgewicht des Eisens
Eisendraht mit 99,9 % Fe	Reines Eisen				
g	*g*	*g*	*cc*	*g*	
0,8260	0,8252	3,9437	16,13	3,727316	56,0256
0,8439	0,8430	3,9936	13,75	3,809144	56,0046
0,8358	0,8349	3,9994	16,96	3,771613	56,0184
				Mittel:	56,0162

Der im Wasserstoff geglühte Eisendraht lieferte somit einen um 0,0337 niedrigeren Werth als der ursprüngliche Draht, ob diese Differenz von einer Occlusion von Wasserstoff oder von einer Reduction des im Draht enthaltenen Eisenoxyduloxyds herrührt, lässt der Verfasser dahingestellt.

Die mit diesem nicht ganz reinem Eisen gefundenen Werthe kommen den von vielen anderen Forschern[1]) erhaltenen genügend nahe, und Winkler hält deshalb auch die von ihm nach der gleichen Methode für Nickel und Kobalt bestimmten Atomgewichtszahlen als von der Wahrheit unmöglich weit abweichende.

Das Atomgewicht des Wolframs ist von Mary E. Pennington und Edgar F. Smith[2]) und von letzterem und En. D. Desi[3]) von Neuem bestimmt worden.

Pennington und Smith wurden zu dieser Neubestimmung, wie schon früher Waddel[4]) durch die Annahme veranlasst, dass bei allen bis jetzt ausgeführten Bestimmungen des Atomgewichts des Wolframs, auch die sorgfältigen von Schneider[5]) nicht ausgenommen, stets molybdänhaltiges Wolfram verwandt wurde.

Zur Darstellung reiner Wolframsäure wurde die folgende, von Schneider angegebene und von den Verfassern etwas modificirte Methode benutzt.

Aus Wolframmineral gewonnene Wolframsäure wurde 3 Tage lang mit concentrirter Salpetersäure behandelt und nach Entfernung derselben das gut mit Wasser ausgewaschene gelbe Oxyd eben so lange mit heissem Königswasser unter öfterem Abgiessen und Erneuern der Säure digerirt. Sobald in der sauren Flüssigkeit kein Eisen mehr nachgewiesen werden konnte, wurde die mit Wasser vollkommen ausgewaschene Wolframsäure unter Luftabschluss in gelbem Schwefelammonium gelöst, die Lösung filtrirt, bis zum Krystallisationspunkt eingedampft und hierauf mit Salzsäure zersetzt. Der abfiltrirte Niederschlag wurde geglüht und wieder mit Salpetersäure und Königswasser ausgekocht. Die so erhaltene Wolframsäure enthielt keine Spur von Eisen und Mangan, sie wurde, nachdem sie vollkommen ausgewaschen worden war, in einer Porzellanschale mit destillirtem Wasser übergossen und über die Flüssigkeit Ammoniakgas bis zur Sättigung geleitet, wobei sich die Wolframsäure

---

[1]) Für Eisen fanden, auf H = 1 bezogen: Erdmann und Marchand 55,86, später 56,005. — Maumené 55,86, später 56,00. — Dumas 56,01. — Berzelius 56,03. — Lothar Meyer und K. Seubert nehmen das Atomgewicht des Eisens zu 55,88; Ostwald und ebenso Clarke zu 55,86 an.

[2]) Zeitschrift für anorg. Chemie 8, 198.

[3]) Daselbst 8, 205.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift 27, 268.

[5]) Journ. für prakt. Chemie 50, 158.

bis auf eine Spur Kieselsäure und eine geringe Menge grünlich gelbes Oxyd vollständig löste.

Es wurde nun in diese ammoniakalische Lösung Schwefelwasserstoff geleitet, längere Zeit auf 80 ° C. erwärmt, durch Salzsäurezusatz Dreifach-Schwefelwolfram gefällt, durch Glühen desselben bei Luftzutritt letzteres in Wolframsäure übergeführt und diese so frei von Kieselsäure, Eisen und Mangan erhalten, dagegen konnte in ihr nach der von Braun[1]) angegebenen Schwefelcyanprobe Molybdän deutlich nachgewiesen werden. Um dieses zu entfernen, wurde die von Debray[2]) angegebene Verflüchtigung als Oxychlorid durchgeführt, eine Methode, die nach den Versuchen mehrerer Forscher ein sicheres Mittel zur Entfernung der Molybdänsäure bietet.

Die Wolframsäure wurde zu diesem Zwecke bei gelinder Hitze (150—200 ° C.) so lange der Einwirkung von Salzsäuregas ausgesetzt, bis sich kein flüchtiges Sublimat von Molybdänoxychlorid mehr bildete. Bei der nun ausgeführten Prüfung mittelst der Braun'schen Schwefelcyanprobe konnte in der Wolframsäure kein Molybdän mehr nachgewiesen werden, was als Beweis der vollständigen Entfernung angesehen wurde.

Die so auch von Molybdän befreite Wolframsäure löste sich in Ammoniak ohne Spur eines Rückstandes auf, die Lösung wurde eingedampft, das erhaltene wolframsaure Ammon dreimal umkrystallisirt, getrocknet, unter sorgfältigem Fernhalten von Staub erhitzt, und schliesslich die Wolframsäure nach dem von von der Pfordten[3]) angegebenen Verfahren durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt.[4]) Das specifische Gewicht des letzteren wurde zu 18,64 bei 0° C. gefunden.

Die Bestimmung des Atomgewichtes des Wolframs geschah durch Ermittelung der Menge Sauerstoff, die das reducirte Metall bei seinem Uebergange in Wolframsäure aufnimmt.

Die Oxydation des Wolframs wurde durch Erhitzen in Porzellantiegeln vorgenommen, welche vor der Einwirkung reducirend wirkender Gase absolut geschützt waren; um auch das Einfallen von Staub zu verhindern, wurde über dem Tiegel in einem Abstande von einem halben Zoll ein den Rand des Tiegels überragender Porzellandeckel angebracht,

---

[1]) Diese Zeitschrift **2**, 36.

[2]) Comptes rendus **46**, 1098 und Liebig's Annalen **108**, 250.

[3]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **17**, 731.

[4]) Die Reduction wurde in einem Platingefäss ausgeführt, eine Verunreinigung des Wolframs durch Platin konnte nicht nachgewiesen werden.

an welchem von Zeit zu Zeit auf etwa sich beim Glühen verflüchtigende Wolframsäure geprüft wurde. Es konnten jedoch nie auch nur Spuren von Wolframsäure entdeckt werden.

Nach beendigter Oxydation wurden die Tiegel mit dem Oxydationsproduct in Vacuumexsiccatoren über concentrirter Schwefelsäure erkalten gelassen und diese, um eine Reduction der Wolframsäure durch Sonnenlicht zu verhüten, mit schwarzen Tüchern bedeckt.

Das Glühen des reducirten Wolframs wurde mit ganz kleiner Flamme begonnen, die Hitze nach einer halben Stunde allmählich gesteigert und der Tiegel so lange geglüht, bis absolute Gewichtsconstanz erreicht war. Bei jeder Operation wurde im Ganzen 10 Stunden geglüht, die Wägungen erfolgten nach 5, 8 und 10-stündigem Glühen und sind auf das Vacuum reducirt.

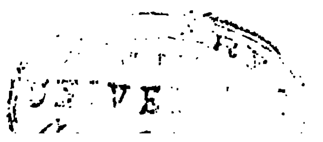
Die erhaltenen Resultate, auf Sauerstoff = 16 bezogen, sind in folgender Tabelle zuammengestellt.

Laufende Nr.	Angewandtes Wolfram *g*	Zur Oxydation des Wolframs verbrauchter Sauerstoff *g*	Atomgewicht des Wolframs
1	0,862871	0,223952	184,942
2	0,650700	0,168900	184,923
3	0,597654	0,155143	184,909
4	0,666820	0,173103	184,902
5	0,428228	0,111168	184,900
6	0,671920	0,174406	184,925
7	0,590220	0,153194	184,933
8	0,568654	0,147588	184,943
9	1,080973	0,280600	184,913

Als Mittelwerth ergibt sich aus diesen Bestimmungen **184,921,** eine fast um eine ganze Einheit höhere Zahl als bisher im Allgemeinen für das Wolfram angenommen wurde.

Trotz des höheren Werthes halten sich die Verfasser doch für berechtigt, denselben als richtig anzusehen und schreiben die Erhöhung lediglich der vollkommenen Abwesenheit von Molybdän in dem von ihnen verwandten Wolfram zu.

Unabhängig von diesen Untersuchungen haben Edgar F. Smith und Ed. D. Desi das Atomgewicht des Wolframs bestimmt durch Er-



mittelung der Wassermenge, die sich bei der Reduction der Wolframsäure bildet.

Die Darstellung der zu den Versuchen verwandten Wolframsäure wurde genau nach der von Pennington und Smith oben angegebenen Methode ausgeführt.

Zur Reduction der so erhaltenen Wolframsäure wurde dieselbe in einem Platinschiffchen, das in eine Verbrennungsröhre gebracht wurde, im Wasserstoffstrom erhitzt. Letzteres Gas wurde aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure entwickelt, auf's Sorgfältigste gewaschen und getrocknet und, bevor es in die Verbrennungsröhre eintrat, noch über eine 23 *cm* lange Schicht blanken, glühenden Eisendrahtes geleitet. Das bei der Reduction gebildete Wasser wurde in einer, mit entwässertem Chlorcalcium gefüllten U-Röhre aufgefangen und gewogen.

Alle Wägungen sind auf das Vacuum reducirt; bei den Berechnungen wurde Sauerstoff zu 16 und Wassertoff zu 1,008 angenommen.

Die gewonnenen Resultate enthält folgende Zusammenstellung.

Laufende Nummer	Angewandte Wolframsäure *g*	Gebildetes Wasser *g*	Atomgewicht des Wolframs
1	0,983024	0,22834	184,683
2	0,998424	0,23189	184,709
3	1,008074	0,23409	184,749
4	0,911974	0,21184	184,678
5	0,997974	0,23179	184,704
6	1,007024	0,23389	184 706

Das Mittel aus den 6 Bestimmungen ergibt für das Wolfram einen Atomgewichtswerth von **184,704**, eine etwas niedrigere Zahl als die von Pennington und Smith ermittelte 184,921. Auch durch diese Resultate halten es die Verfasser für bewiesen, dass dem Wolfram ein höheres Atomgewicht zukommt, als bisher angenommen wurde, und dass der höhere Werth durch die Abwesenheit des Molybdäns in dem zu den Bestimmungen verwandten Präparate bedingt ist.

Eine Revision aller bisher benutzten Methoden zur Bestimmung des Atomgewichtes des Wolframs stellt Smith in Aussicht.

Beiträge zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Arsens.

Von

Carl Friedheim und Paul Michaelis.

Abschnitt I.

Zur Fällung und Bestimmung des Arsens mittelst Magnesiamischung.

Die im ersten Drittel dieses Jahrhunderts am meisten gebräuchliche gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Arsens war diejenige der Fällung der arsensauren Lösung mittelst Bleiacetats oder -nitrats und Glühen und Wägen des erhaltenen arsensauren Bleioxyds.

Diese Methode ist so gut wie gänzlich aufgegeben worden, nachdem Levol[1]) im Jahre 1846 die arsensaure Ammonmagnesia zur Abscheidung und Bestimmung des Arsens empfohlen hatte. Obgleich seitdem, man kann sagen unausgesetzt, an der Ausarbeitung und Kritik dieser Methode gearbeitet worden ist, — vielleicht am meisten von allen analytischen Methoden älteren Datums — ergeben sich bei einer genauen Prüfung derselben doch noch Punkte, die der Berücksichtigung bedürfen, wie in diesem Abschnitte gezeigt werden soll.

Für die Abscheidung der Arsensäure als arsensaure Ammonmagnesia und deren Bestimmung kommt sowohl die Art des Fällens und Auswaschens, als auch die des Wägens in Betracht.

Für alle drei Operationen finden sich die widersprechendsten Vorschriften.

Vorschläge für Fällung und Auswaschen.

Die kurzen Angaben Levol's[2]): »On obtient ce sel

$$(2\,AzH_3,\, 2\,MgO\,.\,AsO_5 + 10\,HO)$$

comme le phosphate correspondant, c'est-à-dire en versant un sel double ammoniaco-magnésique soluble dans la liqueur contenant l'acide arsénique,

---

1) Annales de Chimie et de Physique III. 17, 501.

2) (1846) l. c.

après l'avoir préalablement rendue ammonicale,« wurden bald von Rose[1]) dadurch ergänzt, dass er zur Fällung eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia empfahl, zu welcher so viel Chlorammonium zugefügt werden soll, dass Ammoniak keinen Niederschlag darin hervorbringt. Nach erfolgtem Zusatz dieser Lösung zur Auflösung der Arsensäure soll die arsensaure Ammonmagnesia zur vollständigen Ausscheidung 12 Stunden stehen bleiben, worauf der abfiltrirte Niederschlag mit Wasser, welches mit etwas Ammoniak versetzt ist, ausgewaschen wird.

Puller[2]) unterwarf die Methode einer eingehenden Prüfung. Er gebraucht zur Fällung eine aus 1 Theil Magnesiumsulfat, 1 Theil Salmiak, 4 Theilen Ammoniak (0,96 spec. Gew.), 8 Theilen Wasser bestehende Mischung; als Waschwasser eine solche aus 1 Theil Ammoniak und 3 Theilen Wasser und findet[3]), dass

1. bei Anwendung eines nicht zu grossen Ueberschusses von Magnesiamischung eine sehr geringe Menge Magnesiahydrat oder basisch schwefelsaure Magnesia mit der arsensauren Ammonmagnesia niederfällt und dass

2. besonders eine concentrirte Salmiaklösung die Fällung dadurch beeinträchtigt, dass etwas arsensaure Ammonmagnesia in Lösung bleibt.

Er theilt ferner mit, dass

3. bei nicht zu grossem Ueberschuss von Magnesiamischung und einer genügenden Menge Salmiak die beiden genannten Fehler sich fast gegenseitig aufheben

und empfiehlt, für je 16 *cc* des Filtrats ein Milligramm arsensaure Ammonmagnesia der erhaltenen Menge zuzurechnen, wodurch zufriedenstellende Resultate erhalten werden sollen.

Puller versucht auch, durch eine wiederholte Fällung den Gehalt an basischem Salz zu entfernen, meint aber, dass dieselbe zu verwerfen sei, »da bei der zweiten Fällung ein Verlust entsteht, der durch die Löslichkeit der arsensauren Ammonmagnesia erklärt wird.«

Bei einer genauen Durchsicht der Arbeit Puller's, die vielfach als maassgebende citirt wird, muss es auffallen, dass seine eigenen Resultate nicht in allen Theilen mit den von ihm gezogenen Schlüssen übereinstimmen.

---

1) Poggendorff's Annalen **76**, 534 (1849).
2) Diese Zeitschrift **10**, 57 (1871).
3) Ebendaselbst S. 68.

Die Angabe, dass kein zu grosser Ueberschuss von Magnesiamischung zugegen sein dürfe, wenn nicht das Resultat zu hoch ausfallen solle, findet in seinen bezüglichen Versuchen[1]) keine rechte Stütze:

Es wurden von ihm

	berechnet:	gefunden:		bei:
$(MgNH_4AsO_4)_2 + H_2O$	0,3700 *g*	0,3697 *g*	0,3698 *g*	8 *cc* Mgmischg.
	0,3707 *g*	0,3707 *g*	0,3708 *g*	40 « «

8 *cc* Magnesiamischung genügten also schon zur Ausfällung der Arsensäure; 40 *cc*, die fünffache Menge, müssen dann wohl als »grosser Ueberschuss« betrachtet werden, und trotzdem wird dadurch, wie ersichtlich, die Genauigkeit vergrössert, so dass man zu dem Schlusse kommen muss, der Ueberschuss sei — entgegen der Annahme von Puller — eher vortheilhaft als schädlich.

Für die von ihm empfohlene »genügende Menge Salmiaklösung« hat man in den Versuchen überhaupt keinen Anhalt, da abgesehen von derjenigen Salmiakmenge, welche in der zur Fällung angewendeten Magnesiamischung enthalten ist, gar keine solche hinzugefügt wird.

Des Weiteren entbehrt Puller's Rath, der gefundenen Menge arsensaurer Ammonmagnesia für je 16 *cc* des Filtrats 1 Milligramm zuzurechnen, nach seinen eigenen Analysenergebnissen der Berechtigung. Wollte man so verfahren, so erhielte man, um nur ein Beispiel anzuführen, im Versuche e. bei 180 *cc* Filtrat statt der gefundenen 0,3707 *g*, die genau der berechneten Menge entsprechen,

$$0{,}3707\,g + \frac{180}{16}\,mg = 0{,}3820\,g,$$

wodurch sich das Resultat ja wesentlich verschlechtert.

Die von Puller angegebenen beiden Fehlerquellen: das Eingehen basischen Magnesiasulfats in den Niederschlag und das Nichtausfallen von etwas Arsen, vermeidet Wood[2]) dadurch, dass er sich einer Auflösung von Magnesiumchlorid in 85procentigem Alkohol (100 *g* $MgCl_2$ in einem Liter Alkohol) zur Fällung bedient. Von derselben soll nach Zusatz von 2 *g* festem Chlorammonium und eines bedeutenden Ueberschusses von Ammoniak so viel zu der Arsensäurelösung hinzugesetzt werden, bis kein Niederschlag mehr entsteht, dann weitere $1^1/_2$ *cc*

---

[1]) l. c. S. 67, a. b. d. e.

[2]) American Journal of science and arts [3. ser.] **6.** 368 (1873); diese Zeitschrift **14**, 356.

Fällungsmittel und nach 24stündigem Stehen $^1/_2$ Vol. Alkohol, worauf der Niederschlag abfiltrirt wird.

Ausgewaschen wird derselbe nach Wood mit einer Mischung von 2 Vol. Alkohol, 1 Vol. concentrirtem Ammoniak, 3 Vol. Wasser.

Um einen etwaigen Ueberschuss von Magnesia in der arsensauren Ammonmagnesia zu vermeiden, löst Wood — im Gegensatz zu Puller mit gutem Resultat — den erhaltenen Niederschlag nach dem Abfiltriren in Salzsäure, fällt durch überschüssiges Ammoniak, setzt $^1/_2$ Vol. Alkohol hinzu und filtrirt sogleich oder nach einigem Stehen.

Als Beweis für die Mannigfaltigkeit der Angaben über die Fällung der arsensauren Ammonmagnesia seien schliesslich noch die von Fresenius und von Rammelsberg gegebenen Vorschriften angeführt.

Als Magnesiamischung gibt ersterer[1]) eine Lösung von 1 Theil krystallisirtem Bittersalz, 2 Theilen Salmiak, 8 Theilen Wasser und 4 Theilen Ammoniak an, empfiehlt jedoch a. a. O.[2]) zur Vermeidung des Ausfallens von basischem Magnesiumsulfat an Stelle des Bittersalzes Chlormagnesium. — Die Arsensäurelösung wird mit überschüssigem Ammoniak, einer entsprechenden, aber nicht zu grossen Menge Magnesiamischung versetzt und nach 24—48 Stunden filtrirt, worauf als Waschwasser eine Mischung von 3 Theilen Wasser und 1 Theil Ammoniak verwendet wird.

Rammelsberg[3]) verfährt in gleicher Weise, setzt jedoch bei der Fällung $^1/_3$ Vol. Alkohol zu und gebraucht als Waschwasser 1 Vol. Ammoniak, 4 Vol. Wasser, 1 Vol. concentrirten Alkohol.

Auch über die Art und Weise, wie die erhaltene arsensaure Ammoniakmagnesia zur

Wägung

zu bringen ist, sind im Laufe der Zeit die verschiedensten Ansichten laut geworden.

In Betracht kommt überhaupt die Wägung als

$MgNH_4AsO_4 + 6$ aq. oder als

$(MgNH_4AsO_4)_2 + 1$ aq. oder als

$Mg_2As_2O_7$.

Der Entdecker der Methode, Levol[4]), wandte die letzte Form an. Er sagt: »On dessèche le précipité, puis on le calcine jusqu'au

[1]) Quant. Analyse 6. Aufl., Bd. I. S. 126.

[2]) Ebendaselbst S. 403.

[3]) Leitf. d. quant. Anal. 4. Aufl., S. 90.

[4]) l. c.

rouge, en le tenant alors avec soin à l'abri de toute influence réductive; il reste 2 MgO, AsO_5«, übersah aber dabei eine Fehlerquelle, nämlich die auch durch das Entweichen des Ammoniaks veranlasste Reduction der Arsensäure und den dadurch bedingten Gewichtsverlust.

Bereits Rose[1]) nennt 1849 die nach Levol's Angaben ausgeführten Bestimmungen ungenau, indem er auch bei gelindem Glühen der arsensauren Ammonmagnesia nicht mehr als 96 Procent des berechneten Werthes findet, und empfiehlt deshalb, den Niederschlag im Vacuum über Schwefelsäure oder im Luftbad bei 100° zu trocknen. Im ersten Falle entsteht $MgNH_4AsO_4 + 6$ aq. im zweiten $(MgNH_4AsO_4)_2 + 1$ aq.

Auch nach Puller[2]) erhält man sowohl beim Trocknen über Schwefelsäure und Wägen in Form von $MgNH_4AsO_4 + 6$ aq., als auch beim Trocknen im Wasserbade bei 100° und im Luftbade bei 100° bis 102° und Wägen in Form von $(MgNH_4AsO_4)_2 + 1$ aq. genaue Resultate, während schon über 103° zu geringes Gewicht erhalten wird.

Dagegen behauptet Wittstein[3]), dass bereits beim Trocknen bei 100° Verluste eintreten, eine Ansicht, welcher sich Bunsen[4]) anschliesst, indem er findet, dass bereits in dem bei 98° getrockneten Salz nicht der obiger Formel entsprechende Wassergehalt vorhanden sei[5]). Ullgren[6]) muss ebenfalls schon kurze Zeit nach Levol's Veröffentlichung die geschilderten Schwierigkeiten erkannt haben. Er will nämlich zur Ueberführung in $Mg_2As_2O_7$ den Niederschlag in Salpetersäure lösen, die Lösung verdampfen und den Rückstand auf 250° erhitzen, wobei zur Vermeidung der Reduction eine gewogene Menge Magnesia zugesetzt werden soll; und in einer zweiten Arbeit[7]) findet Rose, dass, wenn das Glühen der arsensauren Ammonmagnesia mit Vorsicht ausgeführt, nämlich der zunächst bei 100—200° getrocknete,

---

1) Poggendorff's Annalen d. Physik u Chemie **76**, 534.

2) l. c. (1871.)

3) Diese Zeitschrift **2**, 19 (1863).

4) Liebig's Annalen **192**, 305 (1878).

5) Trotz aller dieser Feststellungen findet man auch jetzt zuweilen noch die Angabe, dass arsensaure Ammonmagnesia noch über 100° getrocknet und als $MgNH_4AsO_4 + 1/2$ aq. gewogen wird; so trocknet Koehler (Archiv f. Pharmacie. XXVII. 406) bei 102—104°!

6) Oefversigt of Vetenskaps. Academiens Förhandlingar. 1848. No. 1; Liebig's Annalen **69**, 364.

7) Diese Zeitschrift **1**, 417.

4 Stunden auf 300—400° erhitzte Niederschlag zuerst einer schwachen, dann einer starken Rothgluth ausgesetzt wird, gute Resultate erhalten werden.

Aehnlich will dann auch Wittstein[1]) verfahren. Er empfiehlt, den Niederschlag auf dem Sandbade so lange gelinde zu erhitzen, bis sich kein Ammoniakgeruch mehr bemerkbar macht, und ihn dann über freier Flamme allmählich bis fast zum Glühen zu bringen. Puller[2]) erhitzt den Tiegel mit der Substanz im Luftbade zwei Stunden lang bei 130° und stellt ihn dann in ein Sandbad, um darin das Erwärmen mit einem Bunsenbrenner vorsichtig 2 Stunden lang fortzusetzen, worauf auf einer eisernen Platte $1^1/_2$ Stunden erwärmt und zuletzt 20 Minuten lang auf der directen Gasflamme, schliesslich auf dem Gebläse geglüht wird.

Wie ersichtlich, beanspruchen sämmtliche vorgeschlagenen Methoden ausserordentlich viel Zeit und Mühe, und es war daher die Entdeckung Puller's, dass der Process durch Erhitzen der arsensauren Ammonmagnesia im Sauerstoffstrom wesentlich vereinfacht werden könne, als grosser Fortschritt zu bezeichnen.

Die Substanz wird hierbei in einem Rose'schen Tiegel im Sauerstoffstrom erst 10 Minuten vorsichtig angewärmt, dann $^1/_4$ Stunde über einem Bunsenbrenner erhitzt und über dem Gasgebläse zu constantem Gewicht gebracht.

Anstatt Sauerstoffs als solchen bringt Wood[3]), um die Methode zu vereinfachen, ein Sauerstoff erzeugendes Agens mit dem Niederschlage in Berührung, indem er nach dem Trocknen »die vom Filter[4]) gebrachte Hauptmenge desselben mit 3—4 Tropfen concentrirter Salpetersäure befeuchtet, dann 15 Minuten lang bei allmählich gesteigerter Temperatur erhitzt und schliesslich je 5 Minuten lang auf dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz glüht«; den auf dem Filter verbleibenden Rest der arsensauren Ammonmagnesia trocknet er, wie früher üblich, bei 100°.

Dieses Arbeiten mit gewogenem Filter will Brauner[5]), der sich im Uebrigen Wood anschliesst, gänzlich vermeiden, indem er den auf

[1]) l. c. (1862.)

[2]) l. c. (1871.)

[3]) l. c.

[4]) Auf das Filter und dessen Behandlung nimmt Puller keine Rücksicht, weil er sich bei den betreffenden Versuchen vorher hergestellter reiner arsensaurer Ammonmagnesia bedient.

[5]) Diese Zeitschrift **16**, 57 (1877).

dem Filter verbleibenden Rest mittelst verdünnter Salpetersäure löst, in einem gewogenen Porzellantiegel eindampft und ebenso wie die Hauptmenge in pyroarsensaure Magnesia überführt. Schliesslich schlägt Bunsen[1]) vor, wie früher bereits Ullgren gethan, die Gesammtmenge vom Filter mittelst Salpetersäure zu lösen, in einem Platintiegel abzudampfen und zu glühen, ein Verfahren, dessen sich auch M. A. v. Reis[2]) bedient.

Gerade dieser letztere Weg ist aber wenig zu empfehlen, denn es ist unbequem, grössere Mengen Ammonnitrat, die sich bei der Operation bilden müssen, zu entfernen, weil dasselbe vor der Verflüchtigung schmilzt und dann leicht Verluste durch Verspritzen der Substanz verursacht werden!

Aus der gegebenen Zusammenstellung ist ersichtlich, dass trotz vielseitiger Durcharbeitung immer noch die Möglichkeit vorliegt, die Methode zu vervollkommnen. Sind die Versuchsbedingungen bei der Abscheidung und dem Auswaschen des Niederschlages richtig innegehalten, so könnte sich eine Verbesserung in erster Linie auf den wunden Punkt erstrecken, das Trocknen des Niederschlages vor dem Transport in den Glühtiegel zu umgehen und so mechanische Verluste, insbesondere durch das leichte Zerstäuben, zu vermeiden.

Angewendete Methode der Abscheidung und Wägung.

Um über den Werth dahin zielender, im Folgenden zu besprechender Versuche ein Urtheil erlangen zu können, war es zunächst erforderlich, in geeigneter Weise auf Grund der im Obigen mitgetheilten Angaben Arsensäure abzuscheiden und zu bestimmen, und zwar ergab sich nach sorgfältiger experimenteller Prüfung, dass die folgende Combination der gemachten Vorschläge die zuverlässigsten Resultate liefert:

0,25—0,35 *g* Arsensäure[3]) wurden in 100 *cc* Wasser gelöst, 10 *cc* Ammoniak (0,96 spec. Gew.), 20 *cc* Magnesiamischung[4]) und $^1/_3$ Vol-

---

1) l. c. (1878)

2) Stahl und Eisen **9**, 270 (1885).

3) Die zu den Analysen nothwendige Arsensäure wurde erhalten, indem eine für jeden Versuch besonders abgewogene Menge reiner, in der in den Berichten der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **28**, 1417, Anmerkung, beschriebenen Weise gewonnener arseniger Säure mittelst concentrirter Salpetersäure in einem Becherglase oxydirt und die Lösung vollständig eingedampft wurde, wobei die Arsensäure in aus Nadeln bestehenden, warzenförmigen Krystallaggregaten zurückblieb.

4) Aus Chlormagnesium.

Alkohol hinzugefügt, der Niederschlag nach 48stündigem Stehen[1]) abfiltrirt, mit Waschwasser, bestehend aus 2 Vol. starkem Alkohol, 1 Vol. Ammoniak, 3 Vol. Wasser[2]), so lange ausgewaschen, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Chlorreaction mehr gab, und bei 100—110° getrocknet.

Filtrat und Waschwasser, in vielen Fällen mittelst Behandlung durch Schwefelwasserstoff unter Druck bei 100° auf Arsen geprüft, ergaben keine oder nicht bestimmbare Mengen desselben.

Die getrocknete arsensaure Ammonmagnesia wurde sodann in einem Rose'schen Tiegel nach Puller's Angaben im Sauerstoffstrom vorsichtig über dem Bunsenbrenner zum Glühen erhitzt und schliesslich auf dem Sechsbrenner zu constantem Gewicht gebracht, wozu meistens $^1/_4$—$^1/_2$ stündiges Glühen genügte[3]).

Der noch am Filter befindliche Rest des Niederschlages wurde mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure befeuchtet, mit heissem Wasser in einen Porzellantiegel gespült, die Lösung zur Trockne verdampft und der verbleibende Rückstand sehr vorsichtig zum Glühen gebracht.

Trotz der Anwesenheit des salpetersauren Ammons und vorsichtigsten Erwärmens liess sich zuweilen hierbei eine Reduction des Arsens nicht verhindern, indem der — nur 2—3 Milligramm betragende — Tiegelinhalt sich beim Vertreiben der Ammonsalze schwarz färbte und ein deutlicher Knoblauchgeruch, infolge der Verflüchtigung von Arsen, bemerkbar wurde.

	Angewendet	Gefunden		Differenz	
	As_2O_3	$Mg_2As_2O_7$	As_2O_3		Procente
	g	*g*	*g*	*g*	
1.	0,3035	0,4739	0,3027	— 0,0008	— 0,26
2.	0,3085	0,4835	0,3088	+ 0,0003	+ 0,10
3.	0,3217	0,5014	0,3203	— 0,0014	— 0,46
4.	0,2985	0,4678	0,2988	+ 0,0003	+ 0,10
5.	0,2614	0,4073	0,2602	— 0,0012	— 0,46

Da, wie erwähnt, die Art der Fällung eine solche war, dass kein Arsen verloren gehen konnte, und da dieselbe ferner das Mitausfallen

1) Rammelsberg l. c.
2) Wood l. c.
3) Vergl. S. 520.

basischer Salze ausschloss, so beschränkten sich die noch möglichen Fehlerquellen, abgesehen von der geringen Reduction des gelösten Theiles, lediglich auf die Möglichkeit mechanischer Verluste beim Transport in den Glühtiegel.

Der von Bunsen angegebene Weg des Lösens des Gesammtniederschlages in Salpetersäure ermöglicht es wohl, diese Fehlerquelle zu umgehen, ist aber aus den früher [1]) angegebenen Gründen wenig dazu geeignet, weswegen folgende

Versuche, das Trocknen des Niederschlages zu umgehen gemacht wurden.

Die ausgewaschene arsensaure Ammonmagnesia wurde mit Wasser in einen Rose-Tiegel von 100 *cc* Inhalt gespült, auf dem Wasserbade abgedampft und, wie oben beschrieben, im Sauerstoffstrom geglüht. Der auf dem Filter verbliebene Rest wurde mit Salpetersäure gelöst, in einen zweiten Tiegel gebracht und ebenfalls wie früher behandelt.

Von einer ganzen Reihe in dieser Weise ausgeführter Analysen ergab wider Erwarten nicht eine einzige ein richtiges Resultat, vielmehr wiesen alle einen Verlust auf, der erheblich grösser war als der bei der früheren Arbeitsweise gefundene, wie aus Folgendem ersichtlich:

	Angewendet As_2O_3 *g*	Gefunden $Mg_2As_2O_7$ *g*	Gefunden As_2O_3 *g*	Verlust As_2O_3 *g*	Verlust As_2O_3 Procente
1.	0,2812	0,4294	0,2742	0,0070	2,5
2.	0,2794	0,4200	0,2682	0,0112	4,0
3.	0,3276	0,4930	0,3149	0,0127	3,9

Da der Unterschied zwischen dem früheren und dem jetzigen Verfahren nur darin bestand, dass die arsensaure Ammonmagnesia dort trocken in den Tiegel gebracht, hier aber mit Wasser darin abgedampft war, so konnte die Fehlerquelle nur in diesem Umstande liegen.

Dieselbe beruht auf einer beim Eindampfen eintretenden theilweisen Zersetzung der Verbindung im Sinne nachstehender Gleichung:

$$MgNH_4AsO_4 + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + NH_4H_2AsO_4,$$

worauf beim folgenden Erhitzen und Glühen keine Wiedervereinigung der Componenten, sondern Verflüchtigung von As_2O_5, beziehungsweise As_2O_3 und O_2 nach Fortgang des Ammoniaks stattfindet.

[1]) Vergl. S. 511.

Zersetzung der arsensauren Ammonmagnesia durch heisses Wasser.

Diese wurde durch folgende Versuche festgestellt:

Geht die Zersetzung im Sinne obiger Gleichung vor sich, so wird ein im Verhältniss von $2\,MgO : As_2O_5$ hergestelltes Gemenge von Magnesia und Arsensäure sich beim Eindampfen nur zum Theil verbinden, beim Glühen aber einen Verlust in Folge einer Verflüchtigung von As_2O_5 aufweisen. Deswegen wurde in einem Platintiegel eine gewogene Menge arseniger Säure zu Arsensäure oxydirt, nach vollständigem Abrauchen der Salpetersäure die berechnete Menge reiner Magnesia[1]) hinzugefügt, mit Wasser versetzt und zur Trockne eingedampft. Der Platintiegel wurde zuerst über einem Bunsenbrenner nicht ganz bis zum Glühen erhitzt und gewogen:

Angewendet		Gefunden
$0{,}3018\,g\ As_2O_3 = 0{,}3506\,g\ As_2O_5$ $0{,}1224\,g\,(2\,MgO)$	$0{,}4730\,g$	$0{,}4727\,g$

wodurch festgestellt war, dass bei mässigem Erhitzen noch die gesammte Arsensäuremenge vorhanden ist.[2])

Als dann stark geglüht wurde, sank das Gewicht auf $0{,}4513\,g$; es hatte sich also die nicht gebundene Arsensäure verflüchtigt.

Die Zersetzung der arsensauren Ammonmagnesia beim Erwärmen mit Wasser liess sich aber auch direct in folgender Weise nachweisen: Die durch Fällung von etwa $5\,g$ arsensauren Ammons erhaltene arsensaure Ammonmagnesia wurde nach vollständigem Auswaschen mehrere Stunden lang auf dem Sandbade mit $600\,cc$ Wasser digerirt, warm filtrirt, das Filtrat durch Eindampfen auf ein passendes Volum gebracht, mit Salzsäure angesäuert und das Arsen unter Druck als Schwefelarsen ausgefällt. Letzteres wurde in Salpetersäure gelöst und in später[3]) zu beschreibender Weise als $Mg_2As_2O_7$ bestimmt. Im Filtrat vom Schwefelarsen wurde nach dem Eindampfen die Magnesia mittelst neutralen

---

[1]) Die Magnesia wurde gewonnen durch Fällung von Chlormagnesium mittelst neutralen kohlensauren Ammons, Auswaschen der erhaltenen kohlensauren Ammonmagnesia bis zum Verschwinden der Chlorreaction, Lösen in Salpetersäure, wiederholtes Fällen, Auswaschen und Glühen bis zur Gewichtsconstanz (**Fresenius**, Quant. Anal. 6. Aufl. Bd. II, S 805).

[2]) Ueber die Beständigkeit der Arsensäure bei mässigem Erhitzen siehe auch Seite 539.

[3]) Siehe Seite 538.

kohlensauren Ammons gefällt und darauf als MgO gewogen. Es wurde gefunden:

$$0{,}7359\,g\ Mg_2As_2O_7 = 0{,}5460\,g\ As_2O_5$$
$$0{,}0123\,g\ MgO.$$

Dies entspricht dem Molecularverhältniss:

$$MgO : As_2O_5 = \frac{123}{40} : \frac{5460}{230}$$
$$= 3 : 23{,}8$$
$$= 1 : 8$$
$$\text{statt } 2 : 1.$$

Bei einem zweiten Versuche wurde die aus 5 *g* arsensauren Ammons gefällte arsensaure Ammonmagnesia mit 400 *cc* Wasser auf dem Sandbade digerirt, dann erkalten gelassen und nach 12stündigem Stehen in der Kälte filtrirt.

200 *cc* des Filtrates ergaben, wie oben geschildert behandelt:

$$0{,}1751\,g\ Mg_2As_2O_7 = 0{,}1290\,g\ As_2O_5$$
$$0{,}0111\,g\ MgO.$$

Das entspricht dem Molecularverhältniss:

$$MgO : As_2O_5 = \frac{111}{40} : \frac{1290}{230}$$
$$= 2{,}8 : 5{,}6$$
$$= 1 : 2$$
$$\text{statt } 2 : 1.$$

Auch hier ist also ein, wenn auch (wegen der veränderten Bedingungen) viel geringerer als im ersten Versuch, so doch immer noch bedeutender Ueberschuss an Arsensäure in Lösung gegangen, welcher sich nach dem Verdampfen beim Glühen verflüchtigen muss:

75 *cc* derselben Lösung

enthalten nach obiger Analyse 0,0484 *g* As_2O_5, 0,0041 *g* MgO, mussten also einen Rückstand geben von 0,0525 *g*	ergaben nach dem Verdampfen und vorsichtigen Glühen nur einen Rückstand von 0,0155 *g*

woraus folgt, dass sich 0,0370 *g* As_2O_5 verflüchtigt hatten, und dass der Rückstand selbst bestand aus:

0,0041 *g* MgO und 0,0114 *g* As_2O_5.

Dies entspricht dem Molecularverhältniss:

$$MgO : As_2O_5 = \frac{41}{40} : \frac{114}{230}$$
$$= 1 : 0,5$$
$$= 2 : 1$$

das heisst im Rückstand lag reine pyroarsensaure Magnesia vor.[1])

Durch obige Versuche ist bewiesen, dass die arsensaure Ammonmagnesia beim Erwärmen, respective Eindampfen, mit Wasser eine partielle Zersetzung in freie Arsensäure, beziehungsweise arsensaures Ammon, und Magnesia erleidet, und dass sich die erstere beim Glühen des Eindampfrückstandes verflüchtigt, wodurch bedeutende Verluste entstehen.

Nichtsdestoweniger könnte die vorgeschlagene Abänderung der Methode, die arsensaure Ammonmagnesia, mit Umgehung des Trocknens auf dem Filter, in einen Tiegel zu spülen, das Wasser zu verdampfen und den Rückstand in pyroarsensaure Magnesia zu verwandeln, angewendet werden, wenn man derart verfährt, dass man den Verdampfungsrückstand nur auf dem Einbrenner gelinde erhitzt. Hierbei verflüchtigt

---

1) Das Verhalten der arsensauren Ammonmagnesia gegen warmes Wasser legte es nahe, zu untersuchen, ob auch mit kaltem Wasser eine Zersetzung stattfindet. Dann wären nämlich die von Puller (Diese Zeitschrift **10**, 53.) und Fresenius (Diese Zeitschrift **8**, 206.) lediglich durch Wägen des Abdampfrückstandes ausgeführten Bestimmungen der Löslichkeit des Körpers in Wasser nicht richtig. 500 *cc* Wasser, welche 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln mit arsensaurer Ammonmagnesia in Berührung geblieben waren, wurden in einer Platinschale eingedampft, das Arsen nach den Angaben Le Roy Mc. Cay's (Chem. News **56**, 262) als As_2S_5 in einer Druckflasche gefällt, im Gooch'schen Tiegel filtrirt, bei 108° getrocknet und gewogen.

Im Filtrat wurde die Magnesia als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt. Gefunden wurde:

0,1432 *g* As_2S_5 = 0,1063 *g* As_2O_5
0.1039 *g* $Mg_2P_2O_7$ = 0.0375 *g* MgO
0 1438 *g*

für	berechnet %	gefunden %
2 MgO (80)	74,19	73,92
As_2O_5 (230)	25,81	26,08
(310)	100	100

In der Kälte wird also die arsensaure Ammonmagnesia durch Wasser nicht zersetzt. Die Methode der Löslichkeitsbestimmungen von Puller und Fresenius ist demnach richtig.

sich wohl Ammoniak und Wasser, nicht aber Arsensäure; so wurde zum Beispiel bei Analyse 1 (Seite 513) das Gewicht der pyroarsensauren Magnesia nach gelindem Erhitzen zu 0,4397 *g* gefunden, das heisst:

	angewendet	gefunden
As_2O_3	0,2812 *g*	0,2808 *g*

Immerhin aber entbehrt ein solches Verfahren wegen der Schwierigkeit, die richtige Temperatur zu treffen, der gewünschten Sicherheit.

Die andere Fehlerquelle, welche bei der oben angegebenen Arbeitsmethode zu berücksichtigen bleibt, ist, wie erwähnt, die beim Erhitzen des aus salpetersaurer Lösung entstehenden Rückstandes bisweilen eintretende Reduction.

Dieselbe ist sicher darauf zurückzuführen, dass, abgesehen von dem nicht auszuschliessenden Staube der Luft, Fasern des Filtrirpapiers in die einzudampfende Lösung gelangen, ist also durch Anwendung möglichst glatter, oder jetzt in den Handel kommender sogenannter »gehärteter« Filter einzuschränken, aber auch vollständig dadurch zu vermeiden, dass man das Papierfilter gänzlich umgeht und die

Bestimmung der arsensauren Ammonmagnesia mittelst des Gooch'schen Tiegels

vornimmt, das heisst sich des Asbests als Filtrirmaterials bedient.

Die erste derartige Anwendung des Asbests fand wohl von Berzelius zur Filtration des aus Eisen mittelst Kupfervitriols abgeschiedenen Kohlenstoffs behufs nachheriger Verbrennung im Sauerstoff statt, wobei ebenfalls das Filtrirpapier ausgeschlossen werden musste. Berzelius bediente sich zu diesem Zwecke kleiner Filterröhrchen, welche nachher in das Verbrennungsrohr eingeschoben wurden, eine Vorrichtung, welche natürlich das directe Glühen und Wägen von Niederschlägen nicht, oder nur mit grossen Schwierigkeiten, gestattet, besonders wenn es sich um grössere Mengen von Substanz handelt. Dies wurde erst durch den von Gooch[1]) gemachten Vorschlag möglich. Er wendet Tiegel mit durchlöchertem Boden an, auf welchen zuerst der Asbest, sodann der Niederschlag gebracht wird, und in denen die weitere Behandlung des letzteren, Trocknen, Glühen, etc. direct vorgenommen werden kann.

Der sogenannte Gooch'sche Tiegel hat, wohl aus dem Grunde, dass man das Arbeiten mit demselben für complicirt hielt, sehr mit

---

1) Chem. News **37**, 181; diese Zeitschrift **19**, 333.

Unrecht, besonders in Deutschland, nicht die verdiente Beachtung und Verbreitung gefunden. Erst neuerdings hat Paul[1]) denselben zur Bestimmung von Schwefelantimon auf das Wärmste empfohlen und über seine Verwendung folgende besonders hervorzuhebende Angaben gemacht, die im folgenden nur wenig verändert sind.

Das Filtermaterial wird in der Weise hergestellt, dass weicher, langfaseriger Asbest in kleine Stücke geschnitten, mit starker, reiner Salzsäure ausgekocht, durch Schlämmen in einem Siebe von feinen Theilchen befreit, gut ausgewaschen und in vielem Wasser aufgeschwemmt wird.

Zur Herstellung des Filters soll der Tiegel mittelst eines sehr dünnwandigen, entsprechend weiten Kautschukschlauches in einem mit einer Saugpumpe in Verbindung stehenden Glastrichter befestigt werden. Hier wird besser statt des Trichters eine Röhre, welche unten die Weite einer gewöhnlichen Trichterröhre hat, oben aber so weit ist, dass der Tiegel bis zu einem Drittel hineingesetzt werden kann, verwendet, wodurch eine Bewegung desselben und ein Herausspritzen des Inhalts, auch beim plötzlichen Abstellen der Pumpe, unmöglich gemacht wird.

Nachdem die Luftpumpe in Thätigkeit gesetzt ist, wird der Asbest in dünnem Strahle in den Tiegel gegossen, bis das Polster so stark ist, dass die Löcher des Tiegelbodens, wenn man den Tiegel gegen das Licht hält, nicht mehr durchscheinen. Darauf wird die Siebplatte in den Tiegel gelegt, letzterer in ein passendes Schälchen gestellt, vorsichtig angewärmt, um das Wasser zu vertreiben, einen Augenblick auf dem Sechsbrenner oder Gebläse geglüht und gewogen, wobei das Schälchen den Tiegelinhalt vor den Flammengasen schützt und das Ganze so handlich macht, dass man den Tiegel am besten während des Trocknens, Glühens und Wägens[2]) darin belässt[3]).

[1]) Diese Zeitschrift **31**, 537.

[2]) Der Angabe von Ripper (Zeitschrift für anorg. Chemie **2**, 40), dass es nicht gelinge, den Tiegel auf ein genügend constantes Gewicht zu bringen, muss, ebenso wie dies kürzlich bereits von Seiten J. J. Phinney's (Americ. Journ. III. 45. 468) geschehen ist, entschieden widersprochen werden. Es wurde zum Beispiel gefunden als Gewicht vom Tiegel + Asbest nebst dem Schälchen:

nach 3 Min. langem Glühen auf dem Sechsbr. 43,0869 *g*
„ 5 „ „ „ „ „ Gebläse 43,0869 *g*
„ dem Filtriren von 100 *cc* HCl (1,12 spec. Gew.)
und 5 Min. langem Glühen auf dem Gebläse 43,0868 *g*

[3]) Gooch'sche Tiegel nebst Siebplatte und Schälchen werden jetzt auf unsere Anregung von der Königlichen Porzellan-Manufactur in Berlin angefertigt und zeichnen sich vor anderen im Handel vorkommenden Sorten dadurch aus, dass sie sehr dünnwandig sind und ohne Gefahr des Zerspringens den höchsten Temperaturen ausgesetzt werden können.

Je nach der Natur des abzuscheidenden Körpers wird man bei Benutzung des Gooch'schen Tiegels verschieden verfahren müssen. Dies festzustellen ist in wenigen Vorversuchen möglich und kann der allgemeinen Anwendung desselben nicht entgegenstehen. —

Handelt es sich um das Abfiltriren der arsensauren Ammonmagnesia, so lässt man die Luftpumpe nur so lange kräftig saugen, als die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durchfliesst, vermindert aber beim Einbringen des Niederschlages den Druck erheblich und kann sogar schliesslich die Verbindung zwischen Saugflasche und Luftpumpe gänzlich lösen. Dadurch behält nämlich der Niederschlag seine lockere Beschaffenheit und lässt sich viel schneller auswaschen, als wenn er durch zu kräftige Wirkung der Luftpumpe dicht zusammengesaugt wird. Unter Innehaltung dieser Arbeitsbedingungen wurden, indem im Uebrigen nach den auf Seite 511 ff. gemachten Angaben verfahren wurde, die folgenden recht befriedigenden Werthe erhalten.

	Angewendet As_2O_3 g	Gefunden $Mg_2As_2O_7$ g	As_2O_3 g	Differenz g	Procente
1.	0,2946	0,4605	0,2941	— 0,0005	— 0,17
2.	0,3172	0,4960	0,3168	— 0,0004	— 0.13
3.	0,3031	0,4755	0,3037	+ 0,0006	+ 0,2
4.	0,2314	0,3611	0,2307	— 0,0007	— 0,3
5.	0,3029	0,4746	0,3031	+ 0,0002	+ 0,06
6.	0,3068	0,4802	0,3067	— 0,0001	— 0,03

Es bleibt aber nun noch eine weitere, bisher nicht erwähnte, jedoch bei den obigen Analysen schon berücksichtigte Fehlerquelle zu erörtern.

Hier wurde so verfahren, dass der Niederschlag erst auf dem Einbrenner, sodann auf dem Sechsbrenner geglüht wurde. Auch die Feststellung dieser Bedingung bedurfte zuvor eingehender Ermittelungen, da sich herausstellte, dass

Verluste bei zu scharfem Glühen der pyroarsensauren Magnesia

stattfinden können.

Ueber die Temperatur, welche nothwendig ist, um die pyroarsensaure Magnesia gewichtsconstant zu erhalten, sind nämlich die Angaben verschieden.

Rose[1]) wendet »sehr starke Rothglühhitze« an; Puller[2]) glüht »über dem Gebläse«; Wood[3]) glüht »je 5 Minuten über dem Gebläse«; Brauner[4]) glüht »stark«; Reichel[5]) glüht »10 Minuten lang ziemlich heftig«.

In vorliegender Untersuchung wurde gefunden, dass das Gewicht nach ein- bis zweimaligem $^1/_4$—$^1/_2$ stündigen Glühen über dem Sechsbrenner constant ist, wie folgende Wägungen zeigen[6]):

1.	20	Minuten	auf	dem	Sechsbrenner	0,4808 *g*
	30	«	«	«	«	0,4802 «
	30	«	«	«	«	0,4802 «
2.	15	«	«	«	«	0,4960 «
	30	«	«	«	«	0,4960 «
3.	20	«	«	«	«	0,4756 «
	25	«	«	«	«	0,4755 «

Wendet man aber darauf sehr starke Gebläsehitze an, deren Erreichung bei den verbesserten Brennerconstructionen leicht möglich ist, so nimmt das Gewicht des Tiegelinhaltes noch fortwährend, und zwar je nach der Zeitdauer des Glühens und nach der Temperatur, um 0,5—1 *mg* aber auch um mehr ab[7]).

1.	30	Minuten	auf	dem	Sechsbrenner	0,3612 *g*
	30	«	«	«	«	0,3611 «
	30	«	«	«	Gebläse	0,3602 «
	25	«	«	«	«	0,3596 «
	30	«	«	«	«	0,3587 «
	40	«	«	«	«	0,3576 «
	30	«	«	«	«	0,3572 «
2.	20	«	«	«	Sechsbrenner	0,4614 «
	30	«	«	«	«	0,4605 «
	30	«	«	«	«	0,4605 «
	40	«	«	«	Gebläse	0,4580 «

---

1) Diese Zeitschrift **1**, 417.
2) „ „ **10**, 62.
3) „ „ **14**, 356.
4) „ „ **16**, 57.
5) „ „ **20**, 89.
6) Vergl. Analysen 6, 2, 3 a. v. S.
7) Vergl. Analysen 4, 1 a. v. S.

Der eintretende Gewichtsverlust ist fraglos durch eine theilweise Zersetzung der pyroarsensauren Magnesia in Magnesia und sich verflüchtigende Arsensäure bedingt.

Als, um darüber Aufschluss zu erhalten, auf dem Sechsbrenner gewichtsconstante pyroarsensaure Magnesia in einem Porzellanrohr unter Durchleitung eines trockenen Luftstromes 2 Stunden lang der Hitze eines guten Verbrennungsofens ausgesetzt und, nach Entfernung des die Substanz enthaltenden Schiffchens, das Rohr mit Ammoniak ausgespült wurde, konnte in der That in der zunächst zur Trockne verdampften, sodann mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff eine deutliche gelbe Fällung von Arsentrisulfid erhalten werden, was, da dieses sofort in der Kälte geschah, nicht etwa durch aus dem Schiffchen verstäubte pyroarsensaure Magnesia veranlasst sein konnte.

Hierdurch ist bewiesen, dass bei zu starker Glühhitze eine Verflüchtigung von Arsensäure aus pyroarsensaurer Magnesia eintritt, und es empfiehlt sich, die gegebene Vorschrift des $^1/_4$—$^1/_2$ stündigen Glühens auf dem Sechsbrenner innezuhalten.

Abschnitt II.

Bestimmung des Arsens als Arsentrisulfid.

Die Bestimmung des Arsens als Arsentrisulfid wird von H. Rose in der ersten Auflage seines Handbuches der analytischen Chemie[1]) fast schon genau so beschrieben, wie sie jetzt noch gebräuchlich ist.

Es wird dort empfohlen, »Schwefelwasserstoff so lange durch die Auflösung der arsenigen Säure strömen zu lassen, bis diese vollständig damit gesättigt, und sie dann an einen sehr mässig erwärmten Ort zu stellen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Durch diese Maassregel sollen die letzten Spuren von Schwefelarsenik, welche in einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit aufgelöst bleiben, vollständig niedergeschlagen werden.«

Später[2]) wird angerathen, »den gelösten Schwefelwasserstoff unter mässigem Erwärmen der Flüssigkeit durch Kohlensäure zu vertreiben;« auch wird bereits in der 4. Auflage[3]) darauf aufmerksam gemacht, dass es für die Fällung der arsenigen Säure aus einer verdünnten wässerigen Lösung nothwendig ist, Chorwasserstoffsäure hinzuzusetzen.

---

1) Berlin 1829, S. 343.

2) 6. Auflage 1871, S. 390.

3) 1838. (2. und 3. Auflage standen nicht zu Gebote.)

Ueber die Menge derselben finden sich keine genauen Angaben. Nach Puller[1]) soll die Lösung »stark sauer« und »ein grösserer Zusatz ohne fördernden Nutzen« sein[2]).

Das gefällte, mit Wasser gewaschene Trisulfid, welches nach Rose »bei sehr gelinder Temperatur« (1. Auflage), respective bei 100° (6. Auflage), nach Bunsen[3]) bei 100° getrocknet werden soll, ist nun, »auch wenn die Lösung der arsenigen Säure keine reducirbaren Substanzen enthielt, nicht ganz rein, sondern mit Schwefel aus dem aufgelöst gewesenen Schwefelwasserstoff gemengt[4]).«

Deshalb empfiehlt Rose, einen Theil des auf gewogenem Filter getrockneten Schwefelarsens zu oxydiren und, nach Ermittelung des Schwefelgehaltes als Barymsulfat, das Arsen aus der Differenz zu bestimmen, während Bunsen den Schwefel dadurch entfernt, dass er vor dem Trocknen 8—10 mal mit Wasser, 2 mal mit Alkohol, 4 mal mit Schwefelkohlenstoff und schliesslich wieder 3 mal mit Alkohol auswäscht.

Da nach Puller der Schwefelkohlenstoff sich »nicht oder nur schlecht mit den zur Verdrängung des Wassers angewandten Flüssigkeiten (Alkohol und Aether) mischt und dadurch von seiner Wirkung einbüsst«, schlägt dieser vor, den scharf getrockneten Niederschlag auf dem Filter mit Kohlenstoffdisulfid so zu behandeln, »dass man die ersten 50 *cc* in Portionen von 10 *cc* und wiederholt zum Uebergiessen anwendet, die späteren Mengen jedoch nach und nach zu 5 und 10 *cc* durchlaufen lässt, um die letzten Spuren des Schwefels zu beseitigen.«

Uebrigens soll, wie er angibt[5]) die Behandlung mit Schwefelkohlenstoff fast zu vernachlässigen sein, wenn der Schwefelwasserstoff unmittelbar nach der Fällung durch Kohlensäure vertrieben wird. —

Wie die Angaben in den neueren Lehrbüchern zeigen, wird im Wesentlichen noch heute die eine oder andere der angeführten Vorschriften empfohlen, denn die von Puller und Bunsen gegebenen analytischen Daten lassen die nach ihren Angaben ausgeführte Methode als eine äusserst exacte erscheinen.

---

[1]) Diese Zeitschrift **10**, 45.

[2]) Bei seinen eigenen Versuchen wird jedoch eine, jedenfalls nicht stark sauer zu nennende, Lösung von 0,2 *g* As_2O_3 in 500 *cc* H_2O und 10 *cc* HCl eben so vollständig und glatt gefällt, wie bei Anwesenheit von grösseren Säuremengen.

[3]) Liebig's Annalen **192**, 305.

[4]) Rose, Handbuch d. anal. Chemie 1. Auflage S. 344.

[5]) l. c. S. 45.

Nichtsdestoweniger hat es nicht an zahlreichen Versuchen gefehlt, dieselbe durch eine andere zu ersetzen und, nach der bei Trennungen fast immer nothwendigen Abscheidung des Arsens als Schwefelarsen, dieses in anderer Form zur Wägung zu bringen oder maassanalytisch zu bestimmen [1]). Diese Bemühungen haben fast durchweg zu keinem positiven Ergebniss geführt und nicht vermocht, die directe Wägung von Arsentrisulfid zu ersetzen, obgleich die Benutzung gewogener Filter unbequem und zeitraubend ist, und infolge der hygroskopischen Eigenschaften des Filtrirpapiers die grösste Genauigkeit ausschliesst.

Schon vor längerer Zeit hat deswegen Mohr [2]) vorgeschlagen, das Filter zu eliminiren, nämlich das Arsentrisulfid in Ammoniak zu lösen, und in einer gewogenen Schale auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdampfen, wodurch das richtige Gewicht erhalten werden soll.

Noch einfacher und bequemer musste jedoch auch hier

die Anwendung des Gooch'schen Tiegels für die Bestimmung des Arsentrisulfides

erscheinen.

Arbeitsweise.

Die zur Prüfung dieser Methode dienenden Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Abgewogene Mengen reiner arseniger Säure wurden in saurem kohlensauren Kali unter Erwärmen auf dem Wasserbade oder in etwas Natronlauge [3]) gelöst, mit 200 oder 400 *cc* Wasser verdünnt (nähere Angaben befinden sich bei jedem Versuch), 100 *cc* Salzsäure (1,12 specifisches Gewicht) hinzugesetzt und $1-1^{1}/_{2}$ Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Entweder wurde letzterer durch einstündiges Einleiten von Kohlensäure verdrängt, oder aber der Niederschlag 10 Minuten nach beendeter Fällung — innerhalb welcher Zeit er sich genügend abgesetzt hatte — filtrirt und mit Wasser gut ausgewaschen.

Die am Einleitungsrohr stets anhaftenden Spuren des Sulfides wurden in einem Tropfen Ammoniak gelöst und durch Einfliessenlassen in die

1) Ueber maassanalytische Bestimmungen von Arsentrisulfid siehe u. a. Kessler, Poggendorff's Annalen **95**, 213; **118**, 17. Graeger, diese Zeitschrift **4**, 438. Waitz, diese Zeitschrift **10**, 158. Champion u. Pellet, Bull. soc. chim **26**, 541.

2) Lehrbuch der Titrirmethoden. 6. Aufl. S. 366.

3) Vergl. S. 542.

saure Fällungsflüssigkeit wieder abgeschieden, während die am Becherglase haftenden Theilchen sich mittelst einer Gummifahne abreiben liessen.

Das Trocknen des Schwefelarsens geschah im Luftbade bei 105 bis 110°.[1])

Zur Filtration im Gooch'schen Tiegel ist zu bemerken, dass man gut daran thut, den Niederschlag erst nach mehrmaliger Decantation in den Tiegel zu bringen, weil derselbe wegen seiner amorphen Beschaffenheit rasch die Löcher des Tiegelbodens, respective der Siebplatte, verstopft und dann das Auswaschen erschwert. Befindet sich der Niederschlag im Tiegel, so saugt man ihn vor dem Auswaschen zur Trockenheit ab, wobei die am Tiegelboden fest anliegende Masse kleine Spalten bekommt und dem Waschwasser leichteren Durchgang gewährt, während trotzdem der starke Druck der Luftpumpe ein genügendes Durchdrungenwerden der Substanz und vollständiges Auswaschen bewirkt:

	Angewendet As_2O_3	Fällungsflüssigkeit	Art der Behandlung	Schwefelarsen		Ueberschuss	
				gefunden	berechnet		Procente
	g	cc		g	g	g	
1.	0,2079	400 aq. 100 HCl	1 St. H_2S, 1 St. CO_2	0,2597	0,2583	0,0014	0,5
2.	0,2080	do.	1 St. H_2S	0,2603	0,2584	0.0019	0,7
3.	0,2147	do.	1 St. H_2S, 1 St. CO_2	0,2692	0,2667	0,0025	0,9

Die gefundenen Werthe weisen durchweg einen Ueberschuss auf. Um festzustellen, ob derselbe als Schwefel vorhanden war, wurde die in den Niederschlägen vorhandene Schwefelmenge bestimmt.

Bestimmung des Schwefels im Niederschlage.

Zu diesem Zwecke wurde der Gooch'sche Tiegel mit Inhalt in ein Becherglas gestellt, letzteres mit einem durchbohrten Uhrglase bedeckt und vorsichtig rauchende Salpetersäure (1,52 specifisches Gewicht) durch die Oeffnung des Uhrglases zugesetzt. Nachdem die heftigste Reaction vorüber war, wurde auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Oxydation erwärmt, der Inhalt des Becherglases in eine Schale gespült, eingedampft und dies, um jede Spur von Salpetersäure, welche bekanntlich leicht den schwefelsauren Baryt verunreinigt, zu entfernen, unter Zusatz von Salzsäure dreimal wiederholt.

---

[1]) Die Gründe für die angegebene Behandlungsweise werden später erörtert werden. Siehe S. 541.

Vor der Ausführung der Schwefelsäurebestimmungen war zunächst festzustellen, ob die Gegenwart von Arsensäure keinen Einfluss auf die Fällung des Baryumsulfates hat, was bei der grossen Neigung desselben, Fremdkörper aufzunehmen, nicht ausgeschlossen erscheinen musste.

Versuch 1.

0,35 *g* As_2O_5 wurden mit einer solchen Menge titrirter Schwefelsäure versetzt, wie sie sich bei der Oxydation einer entsprechenden Quantität Schwefelarsens gebildet haben würde.

Die Flüssigkeit wurde mit 350 *cc* Wasser verdünnt und durch 5 *cc* verdünnte Salzsäure angesäuert; zur Fällung wurden 15 *cc* Chlorbaryumlösung (1 *cc* = 0,0821 *g*) verwendet.

Der Gehalt der Schwefelsäure war maassanalytisch zu 0,004826 *g* H_2SO_4 im Cubikcentimeter festgestellt worden.

Angewendet	Gefunden
90,1 *cc* = 0,4348 *g* H_2SO_4.	1,0334 *g* $BaSO_4$ = 0,4346 *g* H_2SO_4.

Versuch 2.

Ohne Arsensäure unter sonst gleichen Bedingungen.

Angewendet	Gefunden
91 *cc* = 0,4391 *g* H_2SO_4.	1,0426 *g* $BaSO_4$ = 0,4385 *g* H_2SO_4.

90 *cc* der angewendeten Schwefelsäure ergaben also:

maassanalytisch bestimmt: 0,4343 *g* H_2SO_4
gewichtsanalytisch mit Zusatz von As_2O_5: 0,4341 *g* »
» ohne » » »: 0,4337 *g* »

Die Anwesenheit von Arsensäure ist demnach ohne merklichen Einfluss auf die Schwefelsäurebestimmung. —

Die Ausführung der Schwefelbestimmungen in den oben erhaltenen Niederschlägen ergab nun die folgenden Werthe:

	Angewendet As_2O_3	As_2S_3			Gefunden $BaSO_4$	Schwefel		
		berechnet	gefunden	Ueberschuss		S	berechnet aus As_2O_3	Ueberschuss
	g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
1.	0,2079	0,2583	0,2597	0,0014	0,7497	0,1027	0,1008	0,0019
2.	0,2080	0,2584	0,2603	0,0019	0,7544	0,1035	0,1009	0.0026
3.	0,2147	0,2667	0,2692	0,0025	0,7765	0,1066	0,1041	0,0025

Wie ersichtlich ist also das gefundene Plus in dem Schwefelniederschlage durch Schwefel bedingt, und es war nun entweder der freie

Schwefel, wie Bunsen empfiehlt[1]), vor dem Trocknen, oder wie Puller anräth, nach demselben durch Schwefelkohlenstoff zu extrahiren.

Extraction des Schwefels.

Von dem Bunsen'schen Verfahren wurde nach einigen Versuchen abgesehen, da der Schwefelkohlenstoff das durch die Wirkung der Luftpumpe fest zusammengeballte Schwefelarsen nur wenig zu durchdringen schien, und trotz zehn- und mehrmaligen Anfüllens des Tiegels mit dem Extractionsmittel nur minimale Mengen Schwefel (bis 0,4 *mg*) ausgezogen wurden, und da sich ausserdem der Uebelstand bemerkbar machte, dass beim Verdrängen des Schwefelkohlenstoffs durch Alkohol der letztere trübe durch's Filter ging, eine Beobachtung, welche auch Brauner und Tomíček[2]) bei ähnlicher Gelegenheit gemacht haben.

Zum Extrahiren nach dem Trocknen empfiehlt es sich, den Tiegel mit dem Schwefelarsen auf einen zweiten leeren Gooch'schen Tiegel und beide zusammen in ein Becherglas zu setzen, welches mit 50 *cc* Schwefelkohlenstoff beschickt ist. Ein mit kaltem Wasser gefülltes Kölbchen wird auf das Becherglas gestellt und das Ganze auf ein Wasserbad gesetzt, wobei, sobald der Schwefelkohlenstoff in's Sieden geräth, das Kölbchen, welches von Zeit zu Zeit mit frischem Wasser gefüllt werden muss, als Rückflusskühler dient. Der Schwefelkohlenstoff träufelt in den ersten Tiegel und durch den Boden desselben und den des zweiten Tiegels in das Becherglas zurück.

Auf diese Weise musste das immer in Dämpfen siedenden Schwefelkohlenstoffs befindliche Sulfid rasch und vollständig extrahirt werden.

Nichtsdestoweniger gelang es aber auch bei einstündiger und länger dauernder Behandlung nicht, so viel Schwefel auszuziehen, als dem oben erhaltenen Ueberschuss entspricht, und der Rückstand ergab immer noch ein höheres Gewicht als das berechnete.

Auch dieses jetzt noch verbleibende Plus stellte sich, bei der nun vorgenommenen Bestimmung des Schwefels als Baryumsulfat, als durch Schwefel bedingt heraus.[3])

---

[1]) l. c.

[2]) Monatshefte f. Chemie 1887, S. 607; diese Zeitschrift **27**, 508.

[3]) Das Schwefelarsen wurde vor und nach der Extraction gewogen, als Controle der zum Extrahiren benutzte Schwefelkohlenstoff in einer gewogenen Platinschale verdampft und so die Menge des gelösten Schwefels ermittelt.

	Angewendet As_2O_3	Fällungs-flüssigkeit	Behand-lung	H_2S-Niederschlag vor der Extraction	H_2S-Niederschlag nach der Extraction	Verdampfungs-rückstand von CS_2	As_2S_3 gefunden	As_2S_3 berechnet	As_2S_3 Ueber-schuss
	g	*cc*		*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
1.	0,2240	200 aq. 100 HCl	1½ St. H_2S	0,2807	0,2796	0,0010	0,2796	0,2783	0,0013
2.	0,2117	do.	do.	0,2645	0,2638	0,0009	0,2638	0,2630	0,0008
3.	0,2286	do.	do.	0,2861	0,2852	0,0011	0,2852	0,2840	0,0012
4.	0,2412	do.	do.	0,3019	0,3012	0,0010	0,3012	0,2997	0,0015
5.	0,2433	do.	do.	0,3042	0,3037	0,0006	0,3037	0,3023	0,0014
6.	0,2301	do.	do. 1 St. CO_2	0,2876	0,2868	0,0008	0,2868	0,2859	0,0009

	Schwefel im extrahirten As_2S_3: $BaSO_4$	S	berechnet aus As_2O_3	Ueberschuss
	g	*g*	*g*	*g*
5.	0,8734	0,1199	0,1180	0,0019
6.	0,8220	0,1128	0,1116	0,0012

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, dass die Extraction des Schwefels durch Schwefelkohlenstoff unvollständig ist.

Wäre nun der Ueberschuss im Gewichte des Niederschlages wirklich durch freien Schwefel verursacht, so ist nicht einzusehen, weshalb derselbe nicht durch siedenden Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden sollte. Als einzige Erklärung dafür bliebe die Annahme, dass der Niederschlag so compact wäre, dass er vom Extractionsmittel nicht vollständig durchdrungen würde. Das erscheint aber bei der oben beschriebenen Extractionsweise recht unwahrscheinlich; viel mehr für sich hat die im folgenden Abschnitt ausführlicher begründete Annahme, dass der vom Schwefelkohlenstoff nicht extrahirbare Schwefel gar nicht als solcher, sondern als Schwefelwasserstoff im Schwefelarsen vorhanden ist, das heisst, dass dieses etwas beim Trocknen nicht zersetztes Arsensulfhydrat[1]) enthält.

[1]) Eine Stütze findet diese Annahme in einer Beobachtung, welche Nilson (Journal f. prakt. Chemie 14, 145) bei seinen ausführlichen Arbeiten über Schwefelarsenverbindungen machte.

Er schreibt darüber: „Der Gehalt an freiem Schwefel des Pentasulfids konnte aus keiner anderen Ursache hergeleitet werden, als dass dasselbe ursprünglich in Verbindung mit Schwefelwasserstoff als Sulfhydrat gefällt war . . . . , welches nachher in Berührung mit Luft beim Trocknen eine vollständige oder beinahe vollständige Zerlegung erlitten hatte" und a. a. O. S. 150 „das Sulfid behält nämlich hartnäckig etwas Schwefelwasserstoff" . . . .

Gehalt des Arsentrisulfids an Schwefelwasserstoff.

Obgleich die Eigenschaft des Arsentrisulfids, infolge hartnäckigen Festhaltens von Schwefelwasserstoff, ein geringes Plus zu ergeben, für die Brauchbarkeit der Arsentrisulfid-Methode kaum schwer in's Gewicht fallen wird, so kommt sie doch in anderer Hinsicht in Betracht.

Bestimmung von Arsentrisulfid nach Classen und Ludwig.

Classen und Ludwig[1]) bedienen sich zur Trennung des Arsens von Antimon und Zinn der Fischer'schen Methode des Abdestillirens von Arsen mit Eisenchlorür und Salzsäure und wollen das im Destillat befindliche Arsen in folgender Weise bestimmen:

Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die Luft aus der Flüssigkeit durch einen starken Kohlensäurestrom vollständig ausgetrieben, dann das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt und dessen Ueberschuss wieder durch Kohlensäure vertrieben, bis ein mit Bleiacetat getränktes Papier durch die austretenden Gase nicht mehr gebräunt wird.

Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die klare Flüssigkeit abgehebert, das in der stark salzsauren Flüssigkeit zurückbleibende Schwefelarsen durch Ammoniak in Lösung gebracht und darauf mit überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd gekocht. Die dabei gebildete Schwefelsäure wird nach dem Ansäuern als Baryumsulfat bestimmt und daraus die Menge des Trisulfides, beziehungsweise Arsens, berechnet.

Wenn nun schon getrocknetes Trisulfid Schwefelwasserstoff zurückhält, so musste man erwarten, dass dies noch in viel höherem Maasse bei dem feuchten Körper der Fall sein würde, und dass also die auf den ersten Blick recht empfehlenswerth erscheinende Methode von Classen und Ludwig eine nicht berücksichtigte Fehlerquelle einschliesse.

Um dies festzustellen, wurden abgewogene Mengen reiner arseniger Säure wie früher gelöst, die Lösung auf 300—400 *cc* verdünnt, mit 100 *cc* Salzsäure angesäuert, 1—$1^1/_2$ Stunden Kohlensäure eingeleitet, dann das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt und letzterer durch Kohlensäure so vollständig verdrängt, dass die Flüssigkeit (nicht allein die austretenden Gase) Bleiacetatpapier nicht mehr bräunte, also genau so verfahren, wie von Classen und Ludwig angegeben.

Nun wurde jedoch, anstatt direct mit Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd zu oxydiren, der Niederschlag abfiltrirt, gut ausgewaschen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, 1112; diese Zeitschrift **25**, 105.

und in dem zur Fällung benutzten Becherglase, in welchem auf diese Weise die fest haftenden Theilchen von Arsentrisulfid verbleiben durften, mitsammt dem Filter [1]) durch rauchende Salpetersäure oxydirt. Durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure wurde wieder die Salpetersäure aus der Lösung entfernt und dann die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt:

	Angewendet As_2O_3 *g*	Gefunden $BaSO_4$ *g*	Gefunden S *g*	Berechnet S *g*	S-Ueberschuss *g*	S-Ueberschuss Procente
1.	0,2900	1,0793	0,1482	0,1406	0,0076	5,4
2.	0,7393	2,6966	0,3703	0,3584	0,0119	3,3
3.	0,8335	3,0707	0,4216	0,4041	0,0175	4,3

Das Einleiten von Kohlensäure vor der Fällung hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Menge des überschüssigen Schwefels, wie folgende Versuche, bei denen es unterblieb, zeigen:

	Angewendet As_2O_3 *g*	Gefunden $BaSO_4$ *g*	Gefunden S *g*	Berechnet S *g*	S-Ueberschuss *g*	S-Ueberschuss Procente
4.	0,2790	1,0393	0,1427	0,1353	0,0074	5,5
5.	0,2731	1,0374	0,1424	0,1324	0,0100	7,6
6.	0,2705	1,0086	0,1385	0,1311	0,0074	5,6

Vergleicht man nun die obigen Schwefelbestimmungen im ungetrockneten mit den früher (S. 525) im getrockneten Schwefelarsen ausgeführten, so ist ersichtlich, dass in der That der hier gefundene Schwefelüberschuss weit grösser ist als im zweiten Falle.

Ueberschuss des Schwefels in Procenten	Durchschnitt
Vor dem Trocknen: 3,3. 4,3. 5,4. 5,5. 5,6. 7,6.	5,3
Nach dem Trocknen: 1,9. 2,5. 2,6.	2,3

Ist nun die einfache Erklärung für diese Thatsache, dass das frisch gefällte Arsentrisulfid Sulfhydrat enthält, und dass letzteres sich beim Trocknen (nicht vollständig aber theilweise) zersetzt, richtig, so muss

[1]) Bei Nr. 5 und 6 wurde der Gooch'sche Tiegel verwendet.

der bei der Zersetzung entweichende Schwefelwasserstoff sich nachweisen lassen.

Dies geschah in folgenden Versuchen:

Versuch 1.

Aus 0,3 *g* As_2O_3 wurde in gewöhnlicher Weise das Sulfid gefällt, ausgewaschen, vom Filter in ein Schiffchen gebracht und in einer Glasröhre im Luftbade unter Durchleiten von trockener Luft bei 100—103° getrocknet. Die entweichenden Dämpfe traten in eine mit einer Lösung von Brom in Bromkalium beschickte Vorlage.

Nach 4stündigem Trocknen wurde der Inhalt der Vorlage zur Vertreibung des Broms eingedampft und durch Fällung mit Chlorbaryum gefunden 0,0155 *g* $BaSO_4$ = 0,0020 *g* S.

Es war also eine beträchtliche Menge Schwefelwasserstoff entwichen.

Versuch 2.

Bei diesem mit einer gleichen Menge Arsentrisulfid durchgeführten Versuch wurde das Schiffchen mit seinem Inhalt erst einige Zeit auf dem Wasserbade vorgetrocknet[1]) und dann $1^1/_2$ Stunden, wie oben beschrieben, weiter behandelt. Jetzt wurde, wie zu erwarten, weniger Schwefel gefunden, nämlich

$$0{,}0038\,g\ BaSO_4 = 0{,}0005\,g\ S$$

und nach weiteren 3 Stunden noch

$$0{,}0034\,g\ BaSO_4 = 0{,}0005\,g\ S,$$

wodurch sich zeigt, wie fest der Schwefelwasserstoff gebunden ist.

Aus den mitgetheilten Ergebnissen geht demnach hervor, dass das Arsentrisulfid Sulfhydrat enthält, welches zum Theil beim Trocknen beständig ist, zum Theil aber zersetzt wird:

$$2\,As(SH)_3 = As_2S_3 + 3\,H_2S.$$

Von diesem Schwefelwasserstoff entweicht ein Theil, ein anderer wird durch den Sauerstoff der Luft oxydirt:

$$H_2S + O = H_2O + S$$

und der dabei entstehende freie Schwefel ist durch Schwefelkohlenstoff extrahirbar.

---

[1]) Ein mit Bleiacetat getränktes Papier bräunt sich, wenn es längere Zeit mit den vom Schwefelarsen aufsteigenden Dämpfen in Berührung bleibt. S. a. Nilson l c.

Die Methode von Classen und Ludwig zur Bestimmung des Schwefelarsens ist daher nicht brauchbar.

Fragt man sich nach dem Grunde, weswegen die Resultate der genannten Forscher mit den berechneten Werthen übereinstimmen, so muss man zu dem Schlusse kommen, dass sich mehrere Fehlerquellen compensirten, indem, auf hier nicht zu untersuchende Weise, ein Arsenverlust eintrat, der durch den Schwefelüberschuss ausgeglichen wurde. —

Das Arbeiten mit dem Gooch'schen Tiegel hatte sich im Vorigen als guter Ausweg zur Vermeidung des Wägens auf dem Filter gezeigt. Es blieb jetzt noch die erwähnte

Bestimmung des Arsentrisulfids nach Mohr

durch Lösen desselben in Ammoniak und Eindampfen zu prüfen.

Das wie früher gefällte, bis zum Verschwinden der Chlorreaction mit Wasser ausgewaschene Schwefelarsen wurde mittelst Ammoniaks vom Filter gelöst, und die Lösung in einem grossen gewogenen Porzellantiegel auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Dies lässt sich jedoch nicht glatt bewerkstelligen, da sich bald an der Oberfläche eine das Eindampfen verhindernde Haut bildet, welche nur durch fortwährendes Umrühren mit einem kleinen gewogenen Glasstabe zerstört werden kann.

Nach dem Eindampfen wurde im Luftbade bei 105—110° und zwar jedesmal 1—$1^1/_2$ Stunden getrocknet.

1. Angewendet 0,2070 *g* As_2O_3
   1. Wägung 0,2582 *g* As_2S_3. Berechnet 0,2572 *g* As_2S_3
   2. » 0,2553 » «
   3. » 0,2548 » «
   4. » 0,2541 » «
   5. » 0,2531 » «
   6. » 0,2523 » «
   7. » 0,2521 » «
2. Angewendet 0,1307 *g* As_2O_3
   1. Wägung 0,1629 *g* As_2S_3. Berechnet 0,1624 *g* As_2S_3
   2. » 0,1616 » «
   3. » 0,1603 » «
   4. » 0,1592 » «
   5. » 0,1590 » «

Das Schwefelarsen zeigte demnach hier ein ganz anderes Verhalten als beim Trocknen im Gooch'schen Tiegel.

Während es in demselben meistens schon nach dem ersten Trocknen gewichtsconstant ist, nimmt hier das Gewicht fortwährend ab, was nur durch eine Oxydation veranlasst sein kann. Hierauf deutet auch ein beim Trocknen auftretender schwacher Geruch nach schwefliger Säure.

Im Gooch'schen Tiegel sind die Verhältnisse für eine Oxydation nicht günstig, weil der Niederschlag in compacten Stücken am Tiegelboden liegt, während hier beim Verdampfen des Lösungsmittels das Schwefelarsen sich in feinster Vertheilung an den Wänden des Tiegels absetzt und so der Luft eine ausserordentlich grosse Oberfläche darbietet[1]). Mohr, der anscheinend den Niederschlag nur einmal trocknete, findet zwar in einem von zwei Versuchen den richtigen Werth. Die in den oben angegebenen Versuchen erhaltenen Resultate zeigen aber, dass bei einer Wiederholung der ersten Wägung, welche beim Arbeiten mit unbekannten Mengen Substanz stets nöthig ist, unrichtige Werthe erhalten werden, und dass deshalb Mohr's Vorschlag, abgesehen von den Schwierigkeiten, die das Eindampfen der ammoniakalischen Lösung verursacht, zu verwerfen ist.[2]) —

Bei mineralanalytischen Arbeiten pflegt man die directe Wägung des Schwefelarsens meistens zu umgehen. Man wendet dort[3]) die

Ueberführung von Schwefelarsen in Arsensäure und Bestimmung dieser als Magnesiumpyroarseniat

an, weil man meistentheils mit Arsensäure enthaltenden Lösungen zu thun hat. Zwar ist die von Bunsen[4]) vorgeschlagene Bestimmung des

---

[1]) Nilson machte (Journ. f prak. Chemie **14**, 152) beim Trocknen von Arsenpentasulfid bei 100° eine ähnliche Beobachtung: „Sein Gewicht wurde hierbei nicht constant und nahm unaufhörlich ab; es zeigte sich, dass das Sulfid bei dieser Temperatur eine Oxydation erlitten und sich mit arseniger Säure bedeckt hatte . . . Ausserdem zeigt Arsentrisulfid leicht constantes Gewicht . . ., mehrmals ist es jedoch eingetroffen, dass auch dieses bei andauerndem Trocknen bei genannter Temperatur einer Oxydation unterlag."

[2]) Es liegt nahe, wegen dieser Schwierigkeiten die Hauptmenge des Arsens mit Wasser in einen Tiegel zu spülen, nur den kleinen Rest vom Filter mit Hülfe von Ammoniak in einen zweiten Tiegel zu bringen und beides für sich zu behandeln. Dabei zersetzt sich jedoch das Trisulfid: $As_2S_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 3H_2S$.

Von dieser Reaction machen Clermont und Frommel (Comptes rendus **86**, 826) zur Trennung des Arsens von Antimon und Zinn Gebrauch. Vergl. auch Lesser, Inaugural-Dissert. Berlin 1886; diese Zeitschrift **27**, 218.

[3]) S. Rammelsberg quantitative Anal. 4 Aufl., S. 90.

[4]) Liebig's Annalen **192**, 305.

Arsens als Arsenpentasulfid von Le Roy Mc. Cay[1]), Brauner und Tomíček[2]), Thiele[3]), Neher[4]) u. a. geprüft und modificirt worden, aber die von diesen Autoren vorgeschriebenen Bedingungen, welche einzuhalten sind, um eine Reduction der Arsensäure und die dadurch bedingte Fällung von Arsentrisulfid zu vermeiden, sind so subtil und theilweise einander widersprechend, dass sie nicht sehr einladend erscheinen.

Neher schreibt zum Beispiel vor, die Fällung in stark salzsaurer Lösung in der Kälte zu bewerkstelligen, während Thiele feststellt, dass dabei ein Gemenge von Arsentrisulfid und Arsenpentasulfid ausfalle. Will man dagegen, wie Thiele wünscht, in der Wärme fällen, so soll sich nach Neher Arsenchlorür verflüchtigen.

Eine Prüfung der gebräuchlichen Methode ergab nun, dass in der arsensauren Ammonmagnesia, welche aus der durch Oxydation des Schwefelarsens mittelst Salpetersäure erhaltenen Lösung gefällt ist, erhebliche Mengen Schwefelsäure vorhanden sind, und dass überhaupt in Gegenwart von Schwefelsäure gefällte arsensaure Ammonmagnesia regelmässig Schwefelsäure, beziehungsweise basisch schwefelsaure Magnesia enthält, eine Thatsache, auf welche merkwürdiger Weise in analytischen Lehrbüchern, wie Fresenius, Rose-Finkener, Rammelsberg, nicht hingewiesen wird.

Puller[5]) erwähnt zwar, dass bei Anwendung von schwefelsaurer Magnesiamischung als Fällungsmittel basisch schwefelsaure Magnesia in den Niederschlag eingeht, meint aber, wie an früherer Stelle[6]) bereits erwähnt wurde, »dass sich die Fehler, die das Mitausfallen basischen Magnesiumsulfats und die Löslichkeit der arsensauren Ammonmagnesia bewirken, fast gegenseitig aufheben«.[7])

---

1) Chem. News **56**. 262.

2) Monatshefte f. Chemie 1887, S. 609; diese Zeitschrift **27**, 508.

3) Liebig's Annalen **265**, 55.

4) Diese Zeitschrift **32**, 45.

5) Diese Zeitschrift **10**, 45.

6) S. 506.

7) Kissel (Diese Zeitschrift 8, 165) stellte bei der Anwendung von schwefelsaurer Magnesiamischung stets die Anwesenheit von Magnesiumsulfat in der phosphorsauren Ammonmagnesia fest, erhielt aber wie Puller richtige Resultate, weil phosphorsaure Ammonmagnesia in Lösung blieb. Märcker dagegen (Diese Zeitschrift **12**, 239) fand bei der gleichen Bestimmung ein Plus von 1½ Procent, welches durch Anwendung von Chlormagnesiummischung vermieden wurde.

Im ersten Theile dieser Arbeit sind nun Mittel und Wege angegeben, wie die vollständige Abscheidung der arsensauren Ammonmagnesia zu bewerkstelligen ist. Der durch das Ausfallen von basischem Magnesiumsulfat veranlasste Fehler würde dabei nicht compensirt werden, und da sich bei der Oxydation von Schwefelarsen stets Schwefelsäure bildet, welche nicht fortzuschaffen ist, so wurde zunächst

der Einfluss wechselnder Schwefelsäure-Mengen bei gleicher Concentration der Arsensäurelösung

festgestellt.

Zu den Versuchen wurde eine Arsensäurelösung verwendet, welche 0,00871 *g* As_2O_5 im Cubikcentimeter enthielt. Die Concentration der Fällungsflüssigkeit wurde so gewählt, dass $As_2O_5 + H_2SO_4 + H_2O$ 100 *cc* betrugen. Zur Fällung wurden wieder (vergl. S. 511 ff.) 15—20 *cc* Ammoniak, 20 *cc* Magnesiamischung und 35 *cc* Alkohol gebraucht.

Nach zweitägigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltrirt, im Gooch'schen Tiegel als $Mg_2As_2O_7$ bestimmt, in Salzsäure aufgelöst und die mitausgefallene Schwefelsäuremenge durch Chlorbaryum ermittelt. Ihr Betrag, von der pyroarsensauren Magnesia abgezogen, ergab die Quantität der mit Schwefelsäure verbundenen Magnesia.

	Verhältniss von $As_2O_5 : H_2SO_4$	Angewendet		Gefundenes Gewicht des durch SO_3 verunreinigten Niederschlages	Berechnet $Mg_2As_2O_7$	Ueberschuss als bas. $MgSO_4$		Gefunden im Glühproduct		Also zu viel MgO im Niederschlag
		Lösung	As_2O_5			berechnet	Procent	$BaSO_4$	$= SO_3$	
		cc	*g*	*g*	*g*	*g*		*g*	*g*	*g*
1.[1]	1 : 3	39,91	0,3476	0,4802	0,4685	0,0117	2,49	0,0185	0,0064	0,0053
2.	1 : 5	40,1	0,3492	0,4788	0,4707	0,0081	1,72	0,0127	0,0044	0,0037
3.	1 : 10	40,19	0,3501	0,4817	0,4719	0,0098	2,08	0,0153	0,0053	0,0045
4.	1 : 20	40,16	0,3498	0,4833	0,4715	0,0118	2,51	0,0205	0,0070	0,0048

[1]) Zufälliger Weise geschah bei Versuch 1 der Alkohol-Zusatz im Gegensatz zu den Versuchen 2—4 vor der Fällung mit Magnesiamischung, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass dadurch die stärkere Abscheidung von basisch schwefelsaurer Magnesia veranlasst ist. Aehnliche Erfahrungen hat man bezüglich des Ammoniakzusatzes bei der Phosphorsäurefällung gemacht.

In der folgenden Tabelle sind der grösseren Uebersichtlichkeit wegen die für eine Vergleichung der Resultate unwesentlichen Zahlen fortgelassen und Berechnungen des Atomverhältnisses der ausgefallenen schwefelsauren Magnesia angefügt.[1])

	Verhältniss von $As_2O_5 : H_2SO_4$	Uebergewicht von $Mg_2As_2O_7$		Verhältniss von $MgO : SO_3$ im ausgefallenen Magnesiumsulfat	
		g	Procente	$MgO : SO_3$ *g*	Atomverhältniss $MgO : SO_3$
1.	1 : 3	0,0117	2,49	0,0053 : 0,0064	13,25 : 8 1,66 : 1
2.	1 : 5	0,0081	1,72	0,0037 : 0,0044	9,25 : 5,5 1,68 : 1
3.	1 : 10	0,0098	2,08	0,0045 : 0,0053	11,25 : 6,63 1,70 : 1
4.	1 : 20	0,0118	2,51	0,0048 : 0,0070	12 : 8,75 1,37 : 1

Die in genau gleicher Weise ausgeführten Versuche 2, 3, 4 zeigen eine mit wachsender Schwefelsäuremenge zunehmende Menge basischen Sulfates in der pyroarsensauren Magnesia.

Ausserhalb der Reihe steht der unter etwas veränderten Bedingungen[2]) ausgeführte Versuch 1, bei dem, trotz der Anwesenheit einer viel geringeren Menge Schwefelsäure als im Versuch 4, das Uebergewicht das gleiche ist, wie dort.

Aus dem Atomverhältnisse des ausfallenden Magnesiumsulfats geht hervor, dass eine basische Verbindung vorliegt, in der wechselnde Mengen Basis und Säure vorhanden sind.

Die Versuche 1—3 geben sehr gut unter einander stimmende Zahlen für das Verhältniss

von . . . . $MgO : SO_3 = 5 : 3$
Versuch 4 aber . . . . . $4 : 3$

Die durch das Mitausfallen von basischem Magnesiumsulfat verursachte Fehlerquelle darf also bei der Ueberführung des Sulfids in As_2O_5 und

---

1) Die Differenzen der angewendeten Arsensäuremengen sind so gering, dass eine Umrechnung auf gleiche Quantitäten keinen für diese Zusammenstellung merkbaren Unterschied gibt.

2) Vergl. die Anmerkung 1, Seite 534.

Fällung des Arsens als arsensaure Ammonmagnesia keineswegs vernachlässigt werden.

Um die für die Fällung günstigsten Bedingungen zu ermitteln, wurde nunmehr der

Einfluss der Concentration auf das Mitfallen von Schwefelsäure

festgestellt.

Versuch 1.

0,32 *g* As_2O_3 wurden wie gewöhnlich zu Arsensäure oxydirt, in 50 *cc* Wasser gelöst, mit 5 Molecülen (2,7 *cc* verdünnte) Schwefelsäure, 6 *cc* Ammoniak, 20 *cc* Magnesiamischung und $^1/_3$ Vol. Alkohol versetzt und der Niederschlag nach 48 Stunden abfiltrirt. Derselbe wurde bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen, in 5 *cc* verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit 50 *cc* Wasser versetzt und die arsensaure Ammonmagnesia durch 10 *cc* Ammoniak wieder ausgefällt. Dann wurden noch 2 *cc* Magnesiamischung und $^1/_3$ Vol. Alkohol zugefügt und der Niederschlag nach 48 Stunden filtrirt und ausgewaschen. Derselbe enthielt noch eine kleine Menge Schwefelsäure. Es genügte also bei der angewendeten Concentration selbst eine zweimalige Fällung nicht, um die arsensaure Ammonmagnesia frei von Magnesiumsulfat zu erhalten, woraus hervorgeht, dass selbst äusserst geringe Mengen Schwefelsäure — nach den Ergebnissen der früheren Versuche konnte bei der zweiten Fällung kaum mehr als ein Centigramm zugegen sein, — ausreichen, um eine Verunreinigung des Niederschlages herbeizuführen.

Versuch 2.

Als unter im Uebrigen gleichen Bedingungen 100 statt 50 *cc* Wasser angewendet wurden, hatte sich bei der zweiten Fällung der Niederschlag nach 48 stündigem Stehen zwar noch nicht gut abgesetzt, aber die Ausfällung war vollständig, da das Filtrat, nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff unter Druck behandelt, kein Schwefelarsen ausschied.

Der Niederschlag war vollständig schwefelsäurefrei.

Versuch 3

ergab, dass bei Anwendung von 200 *cc* Wasser die, nicht wie sonst fein krystallinische, sondern aus grossen blätterigen Krystallen bestehende arsensaure Ammonmagnesia unvollständig ausfiel und trotzdem erhebliche

Mengen Schwefelsäure enthielt, dass also die grössere Verdünnung nicht günstig wirkt.

Es empfiehlt sich deshalb eine stärkere Concentration anzuwenden und die doppelte Fällung beizubehalten.

Als man den Alkoholzusatz unterliess, um so vielleicht das Mitausfallen von Magnesiumsulfat zu verhindern, zeigte sich bei einer Wiederholung der drei Versuche, dass nach 48 stündigem Stehen noch sämmtliche Filtrate Arsen enthielten und nichtsdestoweniger in den Niederschlägen Schwefelsäure vorhanden war, dass also das Fortlassen des Alkohols eine Verschlechterung bedeuten würde.

Als die günstigsten Bedingungen für die Arsensäurefällung aus oxydirtem Schwefelarsen hatten sich somit die des Versuches 2 erwiesen.

Eine quantitative Durchführung desselben ergab:

Angewendet: 0,3001 *g* As_2O_3 welche, wie früher, oxydirt, mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt und gefällt wurden.

Als Resultat der zweiten Fällung wurde gefunden

$$0{,}4705\,g\ Mg_2As_2O_7 = 0{,}3005\,g\ As_2O_3$$

$$\text{Ueberschuss } 0{,}0004\,g = 0{,}13 \text{ Procent.}$$

Die pyroarsensaure Magnesia enthielt noch eine bestimmbare Menge Schwefelsäure, nämlich

$$0{,}0012\,g\ BaSO_4 = 0{,}0004\,g\ SO_3.$$

Dieser geringe Ueberschuss übersteigt jedoch nicht die Grösse der gewöhnlichen Versuchsfehler.

Im Filtrat der zweiten Fällung wurde diejenige Schwefelsäuremenge ermittelt, welche bei der ersten Fällung in den Niederschlag eingegangen war.

$$\text{Gefunden } 0{,}0206\,g\ BaSO_4 = 0{,}0070\,g\ SO_3.$$

Nimmt man an, diese Schwefelsäure sei mit Magnesia im Verhältniss von $MgO : SO_3 = 5 : 3$[1]) verbunden gewesen, so beträgt die Menge der Magnesia nach der Proportion

$$x : 0{,}0070 = 200 : 240$$

$$x = 0{,}0058\,g\ MgO$$

und die Gesammtmenge des basischen Magnesiumsulfats 0,0128 *g*, was bei 0,4699 *g* berechneter pyroarsensaurer Magnesia einem Fehler von 2,72 Procent gleichkommt, der durch die doppelte Fällung vermieden wurde.

---

1) Vergl. S. 535.

Bei vielen ähnlichen unter den obigen Versuchsbedingungen ausgeführten Arsensäurebestimmungen waren nur in den allerseltensten Fällen Spuren von Schwefelsäure in dem bei der zweiten Fällung erhaltenen Niederschlage nachzuweisen.

Aus den angestellten Versuchen ergibt sich Folgendes:

1. Die geringe Menge Schwefelsäure, welche sich bei der Oxydation von As_2S_3 beziehungsweise As_2S_5 bildet, genügt, um das Eingehen von basisch schwefelsaurer Magnesia in die arsensaure Ammonmagnesia und dadurch einen Fehler zu veranlassen, dessen Grösse von den Versuchsbedingungen abhängt.

2. Die Zusammensetzung des in den Niederschlag eingehenden basischen Magnesiumsulfats ist ebenfalls von den Versuchsbedingungen abhängig.

Das Verhältniss $MgO : SO_3 = 5 : 3$ herrscht vor.

3. Die Verunreinigung der arsensauren Ammonmagnesia durch basisches Magnesiumsulfat ist nur durch eine doppelte Fällung zu vermeiden.

4. Die Concentration der Fällungsflüssigkeit, vornehmlich bei der zweiten Fällung, darf nicht zu gross sein und wird vortheilhaft so gewählt, dass 0,1 *g* As_2O_5 in etwa 30 *cc* Wasser gelöst ist.

5. Bei beiden Fällungen ist ein Alkoholzusatz von $^1/_3$ Volum der Fällungsflüssigkeit angebracht, weil dadurch eine vollständige Abscheidung der arsensauren Ammonmagnesia gesichert wird. —

Eine von H. Bäckström[1]) kürzlich empfohlene Methode, welche die

Ueberführung des Arsensulfids mittelst Salpetersäure in Arsensäure und die directe Wägung derselben.

bezweckt, schien geeignet zu sein, den oben geschilderten Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen.

Das Schwefelarsen soll durch Salpetersäure zu Arsensäure und Schwefelsäure oxydirt, die Schwefelsäure nach dem Eindampfen der Lösung in einem Platintiegel verjagt und das zurückbleibende Arsenpentoxyd direct gewogen werden.

Ein gleicher Vorschlag ist bereits, was Bäckström entgangen, 1877 von V. C. Vaughan und S. T. Douglass[2]) gemacht worden,

---

[1]) Diese Zeitschrift **31**, 663.

[2]) The American Chemist. VII. 348.

mit dem einzigen Unterschiede, dass Bäckström die Schwefelsäure über freier Flamme vertreibt, während Vaughan und Douglass zu dem gleichen Zwecke ein Sandbad benutzen.

Versuch 1.

Um zuerst festzustellen, wie sich reine Arsensäure beim Erhitzen unter den von Bäckström angegebenen Bedingungen verhält, wurden 39,07 *cc* einer Lösung, deren Gehalt sich im Mittel von 3 Bestimmungen als pyroarsensaure Magnesia zu 0.00871 *g* As_2O_5 im Cubikcentimeter ergeben hatte, in einem Platintiegel auf dem Wasserbade eingedampft und der Tiegel dann auf einem Finkener-Thurm so stark erhitzt, »als es möglich war, ohne dass der Tiegelboden in's Glühen gerieth[1]).«

Nach je $^1/_4$ stündigem Erhitzen war das bei den einzelnen Wägungen gefundene Gewicht:

0,3425 *g*. Berechnet 0,3403 *g* As_2O_5
0,3421 «
0,3404 «
0,3403 «
0,3403 «

Versuch 2.

0,2518 *g* reine arsenige Säure wurde im Platintiegel mit Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der Tiegel anfänglich mit einem Uhrglase bedeckt gehalten wurde; sodann wurde die Salpetersäure verdampft und der Tiegel wie vorher erhitzt.

Gefunden 0,2939 *g*. Berechnet 0,2925 *g* As_2O_5
0,2926 «
0,2926 «

Versuch 3.

Wie Versuch 2.

Gefunden 0,3066 *g*. Berechnet 0,3060 As_2O_5
0,3055 «
0,3055 «

Die Resultate dieser Versuche zeigen also eine Genauigkeit, welche nichts zu wünschen übrig lässt, und es ist zur Ermittelung des Gehaltes

---

1) Bäckström's Angabe.

von reinen Arsensäurelösungen die angegebene Methode jedenfalls sehr empfehlenswerth.

Versuch 4.

Die im Versuch 1 erhaltene Arsensäure wurde in dem Platintiegel mit 1,7 *cc* (= 0,45 *g* H_2SO_4) verdünnter Schwefelsäure, also derjenigen Menge versetzt, welche bei der Oxydation von Arsentrisulfid entstanden sein würde.

Nachdem auf dem Wasserbade so weit wie möglich eingedampft war, wurde auf dem Finkener-Thurm erhitzt, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr fortgingen.

Gefunden 0,3420 *g*. Berechnet 0,3403 *g* As_2O_5
0,3416 «
0,3413 «
0,3409 «
0,3404 «
0,3403 «
0,3399 «

Obgleich also schon Arsensäure, beziehungsweise $As_2O_3 + O_2$ entwichen sein musste, ergab eine Prüfung des Rückstandes die Anwesenheit von Schwefelsäure.

Versuch 5.

Die im Versuch 2 erhaltene Arsensäure wurde wie oben mit Schwefelsäure versetzt und nach dem Eindampfen zuerst versucht, die letztere durch Fächeln mit freier Flamme zu verjagen.

Die Wägung ergab:

0,3020 *g*.

Nach dem Erhitzen auf dem Finkener-Thurm wurde gefunden:

0,2915 *g*. Angewendet 0,2926 *g* As_2O_5
dann 0,2875 «

Die richtige Temperatur musste demnach hier verfehlt sein, obwohl sorgfältig darauf geachtet worden war, dass kein Glühen des Tiegels eintrat.

Versuch 6.

Die im Versuch 3 erhaltene Arsensäure wurde wie im Versuch 4 behandelt. Die Wägungen beim Erhitzen auf dem Finkener-Thurm ergaben: 0,3077 *g*. Angewendet 0,3055 *g* As_2O_5
0,3072 «
0,3064 «
0,3060 «
0,3060 «

Chlorbaryum erwies auch hier die Anwesenheit von Schwefelsäure.

Hieraus folgt, dass das Verhalten eines Gemisches von Arsensäure und Schwefelsäure ganz analog dem eines Gemisches verschieden hoch siedender Flüssigkeiten ist. Wie dort die Siedepunkte, so werden hier die Verflüchtigungs- (beziehungsweise Zersetzungs-) Temperaturen verändert.

Die Schwefelsäure zeigt sich hier noch bei einer weit über 330° liegenden Temperatur beständig, Arsensäure verflüchtigt sich dagegen schon bei einem Wärmegrade, welchen sie, wie die Versuche 1—3 beweisen, allein erhitzt, noch gut verträgt.

Es ist möglich, dass sich dies auf eine Verbindung von Arsensäure mit Schwefelsäure, welche die Schwefelsäure besonders festhält, zurückführt, jedenfalls ist es ungemein schwierig, worauf schon Bäckström selbst hingewiesen hat, »die richtige Temperatur zu treffen, bei welcher die letzte Spur Schwefelsäure weggeht, das Arsenpentoxyd aber noch unzersetzt bleibt.«

Aus diesem Grunde ist der obigen Methode vor der complicirteren aber sichereren Magnesiumpyroarseniat-Methode wohl kein Vorzug zu geben.

Anhang.

Gründe für die S. 523ff. angegebene Arbeitsweise.

Die oben mitgetheilten, bei der Fällung des Arsentrisulfides innegehaltenen Bedingungen sind auf Grund folgender Beobachtungen angegeben:

1. Lösung der arsenigen Säure.

Bei den ersten unter Anwendung des Gooch'schen Tiegels ausgeführten Schwefelarsenbestimmungen fiel wiederholt das Gewicht des Sulfides bedeutend zu niedrig aus; die für mehrere Bestimmungen gleichzeitig abgewogene arsenige Säure war nach dem Lösen in Natronlauge zum jedesmaligen Gebrauch zurückgestellt und erst unmittelbar vor der Fällung verdünnt und angesäuert worden. Während die gleich nach dem Lösen in Alkali vorgenommenen Bestimmungen richtig ausfielen, [1]) ergaben die anderen fehlerhafte Resultate, und zwar schieden sich hier stets aus den mit Schwefelwasserstoff gesättigten Filtraten des Schwefelarsens noch bedeutende Mengen des letzteren aus.

---

[1]) Vergl. die Analysen 1, 2. 3 auf S. 525 und 1 auf S. 527, welche hierfür als Belege dienen können.

	Angewendet As_2O_3 g	Fällungsflüssigkeit cc	Behandlungsweise	Arsentrisulfid gefunden g	Arsentrisulfid berechnet g	Verlust g	Verlust Procent
1.	0,2296	200 aq., 100 HCl.	1 St. H_2S	0,2814	0,2853	0,0039	1,40
2.	0,2167	400 aq., 100 HCl.	1 St. H_2S, 1 St. CO_2	0,2607	0,2692	0,0085	3,10
3.	0,2324	200 aq., 100 HCl.	1½ „ , 1 „ „	0,2684	0,2887	0,0203	7,00
4.	0,2029	400 aq., 100 HCl.	1 „ , 1 „ „	0,2272	0,2521	0,0249	10,00

Diese Erscheinung konnte nur auf eine Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure in der alkalischen Lösung zurückgeführt werden, was auch leicht durch Titration mittelst Jods nachzuweisen war.

Die zum Titriren dienende Jodlösung enthielt 0,005864 *g* Jod im Cubikcentimeter, entsprechend 0,002295 *g* As_2O_3.

	Angewendet As_2O_3 g	Behandlungsweise	Verbraucht Jod cc	Entsprechend As_2O_3 g	Differenz g	Differenz Procent
1.	0,0997	gelöst in 4 *cc* KOH, sogleich mit 100 *cc* Wasser und 6 *cc* verd. HCl versetzt, durch reines $NaHCO_3$ neutralisirt, weitere 20 *cc* $NaHCO_3$-Lösung zugefügt.	43,53	0,0999	+ 0,0002	+ 0,2
2.	0,0968	gelöst in 4 *cc* KOH, die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis dieselbe zur Trockne eingedampft war (10 Minuten). Ausserdem wie bei 1. behandelt.	41,60	0,0955	− 0,0013	− 1,3
3.	0,2105	gelöst in 5 *cc* NaOH, sogleich mit 200 *cc* Wasser, 10 *cc* HCl und 40 *cc* $KHCO_3$-Lösung versetzt.	91,85	0,2108	+ 0,0003	+ 0,10
4.	0,2024	gelöst in 5 *cc* NaOH, mit 50 *cc* Wasser verdünnt, 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Weitere Behandlung wie bei 3.	84,80	0,1946	− 0,0078	− 3,9
5.	0,2010	gelöst in 5 *cc* NaOH. Die Lösung blieb 2 Tage stehen. Weitere Behandlung wie bei 3.	80,35	0.1844	− 0,0166	− 8,3
6.	0,2119	gelöst in 5 *cc* NaOH. Die Lösung blieb 3 Tage stehen. Weitere Behandlung wie bei 3.	82,28	0,1888	− 0,0231	− 10.9
7.	0,1995	gelöst in 20 *cc* $KHCO_3$ und 200 *cc* Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade.	87,07	0,1998	+ 0,0003	+ 0,15

Die Versuche zeigen, dass die arsenige Säure beim Stehen oder Erwärmen ihrer ätzalkalischen Lösung in Arsensäure übergeht,[1]) weswegen, sobald man sich des Alkalis als Lösungsmittel bedient, das Lösen in der Kälte vorzunehmen und die Lösung sogleich anzusäuern ist. Um ganz sicher zu gehen, löst man in saurem kohlensauren Kali, wobei eine Oxydation beim Erwärmen nicht stattfindet.[2])

2. Dauer der Behandlung mit Schwefelwasserstoff.

Die zum Einleiten von Schwefelwasserstoff angewendete Zeit betrug gewöhnlich 1 bis $1^1/_2$ Stunden, doch genügte auch schon $^1/_2$ Stunde, wie aus der Prüfung des Filtrates beim nachstehenden Versuch hervorging.

Angewendet 0,2361 *g* As_2O_3.
Fällungsflüssigkeit 200 *cc* Wasser,
100 « Salzsäure.
Gefunden[3]) 0,2950 *g*, berechnet 0,2933 *g* As_2S_3.

Der Niederschlag liess sich in diesem Falle jedoch nicht so gut filtriren wie gewöhnlich und das Filtrat ging anfänglich trübe durch's Filter, wurde aber durch wiederholtes Aufgiessen geklärt. Aus demselben wurde durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff kein Arsen mehr gefällt.

3. Einfluss des Schwefelwasserstoffes auf den Niederschlag.

Wie früher erwähnt, nimmt Rose an, dass das Arsentrisulfid in schwefelwasserstoffhaltigem Wasser löslich ist, weswegen längeres Stehen der Flüssigkeit oder Einleiten von Kohlensäure empfohlen wird.

---

[1]) Ich erinnere daran, dass ich auf die Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure in alkalischer Lösung schon vor 40 Jahren aufmerksam gemacht habe (Annal. d. Chem. u. Pharm. **93**, 384). R. F.

[2]) Die obige Feststellung ist besonders wichtig für die Herstellung von Lösungen der arsenigen Säure, welche zu Titerzwecken dienen sollen.

Winkler (Maassanalyse 1888, S. 109) schreibt nämlich vor, Arsentrioxyd unter Erwärmen in Kalilauge zu lösen, was sich gewiss nicht empfehlen dürfte.

Er sowohl wie Mohr (Titrirmethoden 6. Aufl. S. 364) sprechen zwar von einer Oxydation der arsenigen Säure in alkalischer Lösung, führen dieselbe aber auf einen Schwefelgehalt des Arsentrioxyds oder des Alkalis zurück, indem sich dadurch ein Sauerstoff absorbirendes Sulfosalz des Arsens bilden soll.

Hier war bei der Darstellungsweise der arsenigen Säure (vergl. Anmerk. 3 auf Seite 511) und der aus metallischem Natrium gewonnenen Natronlauge ein Schwefelgehalt beider Substanzen ausgeschlossen, welcher demnach nicht die nothwendige Bedingung der Oxydation ist. Vergl. auch Graham-Otto's ausführl. Lehrbuch II. 472.

[3]) Bei diesem und den folgenden beiden Versuchen wurde keine Schwefelextraction vorgenommen.

Als nach einstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff sogleich filtrirt und das Filtrat bei Seite gestellt wurde, schied sich bei mehrtägigem Stehen Schwefel, dagegen keine Spur Schwefelarsen aus.

Angewendet 0,2117 *g* As_2O_3.
Fällungsflüssigkeit 200 *cc* Wasser.
100 « HCl.
Gefunden 0,2645 *g*, berechnet 0,2630 *g* As_2S_3.

Auch die früher angeführten Versuche (S. 527, 1—5) hatten das gleiche Ergebniss.

Eine Lösung des Schwefelarsens in schwefelwasserstoffhaltigem Wasser findet also nicht statt, und es ist die Angabe Rose's vielleicht dadurch veranlasst, dass sich aus wenig Salzsäure enthaltenden Lösungen der Niederschlag infolge der Bildung von sulfarseniger Säure nicht so rasch abscheidet.

4. Einfluss der Kohlensäure auf den Schwefelgehalt.

Aus dem vorigen Versuch ergibt sich, dass das Einleiten von Kohlensäure in die Fällungsflüssigkeit unnöthig ist, weil auch ohne dieselbe eine völlige Abscheidung des Schwefelarsens stattfindet. Da aber nach Puller[1]) die Kohlensäure auch das Ausfallen von Schwefel mit dem Niederschlage wesentlich vermindern soll, wurde im folgenden Versuch genau so wie bei 3 verfahren, nur dass der Schwefelwasserstoff durch einstündiges Einleiten von Kohlensäure verdrängt wurde.

Angewendet 0,2301 *g* As_2O_3.
Gefunden 0,2876 *g*, berechnet 0,2859 *g* As_2S_3.

Ein Unterschied zwischen den Resultaten beider Versuche ist nicht ersichtlich. Die Anwendung von Kohlensäure kann demnach ohne Schaden unterbleiben, wenn man das Schwefelarsen kurz nach dem Fällen abfiltrirt[2]), wogegen natürlich, falls die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit vor dem Filtriren längere Zeit an der Luft stehen bleibt, infolge der Oxydation des Schwefelwasserstoffs sich eine erhebliche Menge freien Schwefels in dem Niederschlage finden muss.

---

[1]) l. c.
[2]) 10 Minuten genügen, um den Niederschlag sich absetzen zu lassen.

5. Einwirkung von Kohlensäure auf das Schwefelarsen.

Zu lange dauernde Einwirkung von Kohlensäure kann sogar etwas Schwefelarsen in Lösung bringen.

Etwa 0,3 *g* ausgewaschenes Arsentrisulfid wurden in 400 *cc* Wasser + 100 *cc* Salzsäure suspendirt und $1^1/_2$ Stunden lang ein heftiger Kohlensäurestrom eingeleitet.

Nach dem Abfiltriren des Schwefelarsens fällte jetzt Schwefelwasserstoff einen deutlichen, wenn auch sehr geringen Arsenniederschlag.

Die Kohlensäure bewirkte jedenfalls durch das heftige Aufrühren eine feine Vertheilung des Niederschlages und gleichzeitig eine Zersetzung mit Wasser[1]).

6. Art des Trocknens.

Nach $1^1/_2$ stündigem Trocknen im Luftbade bei 105—110° war das Gewicht gewöhnlich constant.

a)	$1^1/_2$ Stunden	105—110°	0,3045 *g*	As_2S_3
	1 «	105—110°	0,3043 «	«
	1 «	105—110°	0,3042 «	«
b)	$1^1/_2$ «	108°	0,2877 «	«
	$1^1/_2$ «	108°	0,2876 «	«

Im Kohlensäurebade kann, ohne dass Verluste eintreten, auf höhere Temperatur erhitzt werden:

c)	$^5/_4$ Stunden	110—120°	0,3196 *g*	As_2S_3
	1 «	130°	0,3198 «	«
	1 «	140°	0,3198 «	«

Nach Puller soll getrocknetes Schwefelarsen stärker hygroskopisch sein als Filtrirpapier. Im Gooch'schen Tiegel war jedoch hier eine Gewichtsvermehrung des Schwefelarsens auf der Wage, wie sie beim Wägen von Filtern vorkommt, niemals wahrzunehmen.

Wissenschaftl. Chem. Laboratorium Berlin N., Juni 1895.

---

[1]) Vergl. Anm. 2, S 532.

Ueber das Vorkommen einer beträchtlichen Menge Fluor in einigen Mineralwassern.

Von

José Casares.

Als ich das schwefelhaltige Mineralwasser von Lugo (Galizien, Spanien) analysirte, bemerkte ich, dass man das Fluor als Fluorsilicium mit grosser Leichtigkeit nachweisen konnte. Bei einer späteren Arbeit über die schwefelhaltigen Mineralwasser von Guitiriz (Galizien) trat die Reaction des Fluors mit solcher Intensität auf, dass ich beschloss, dasselbe quantitativ zu bestimmen.

Zu dieser Arbeit, welche stets grosse Sorgfalt erheischt, wandte ich zwei Methoden an: die von R. Fresenius[1]) und die von Carnot[2]), und gebrauchte die Vorsicht, zuerst mit reinem Fluorcalcium zu arbeiten, um bezüglich der erhaltenen Resultate sicher zu sein.

Die nach der Carnot'schen Methode gefundenen Zahlen waren einigemal kleiner, als sie ausfallen sollten; denn ohne Zweifel wurde mit der angewandten Vorrichtung das Fluorsilicium nicht ganz durch das Fluorkalium gebunden, und es entweicht auch mit dem Luftstrom eine kleine Quantität.

Das Mineralwasser wurde, nach vorherigem Zusatz von Natriumcarbonat, auf ein kleines Volumen concentrirt, sodann heiss mit Chlorcalcium gefällt und der Niederschlag, nach dem Auswaschen und Glühen, mit Essigsäure behandelt, um die Carbonate zu entfernen. Der gewaschene und geglühte Rückstand wurde allein, oder mit sehr fein gepulvertem Quarz gemischt, zur Bestimmung des Fluors verwandt.

In dem Guitiriz'schen Wasser erhielt ich bei drei Bestimmungen unter Verwendung von 4, 5 und 6 Litern folgende Resultate:

1) 0,02344 *g* Fluornatrium pro Liter.
2) 0,02806 « « « «
3) 0,02277 « « « «

Nach der Carnot'schen Methode gab dasselbe Wasser, nachdem der Niederschlag von Kieselfluorkalium gesammelt und nach vorherigem

---

[1]) Fresenius, quantitative chem. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, S. 481.
[2]) Carnot, Bull. Soc. chim. [3. sér.] 9, 71. Diese Zeitschrift 32, 551.

Trocknen bei 100 ^{0} C. gewogen wurde, 0,0268 *g* Fluornatrium pro Liter. Als ich den Niederschlag in heissem Wasser löste und mit Natriumhydroxyd behandelte, erhielt ich 0,0263 *g* NaFl.

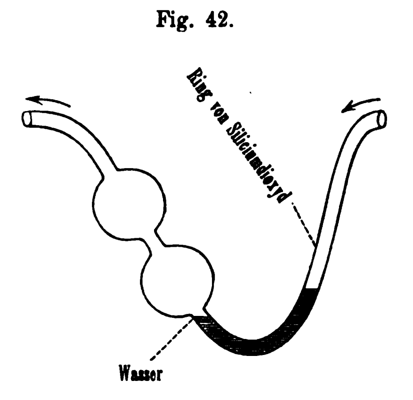
Eine Fluorbestimmung in dem Lugo'schen Wasser ergab 0,0249 *g* Fluornatrium pro Liter.

Das Fluor befindet sich in diesen Gewässern an Alkali gebunden, das Natrium ist die einzige Base, die in grösserer Menge vorkommt, Kalk und Magnesia sind nur in sehr geringer Menge vorhanden.

In der Absicht, mich der erhaltenen Resultate zu vergewissern, habe ich 500 *cc* des Guitiriz'schen, wie auch dieselbe Menge des Lugo'schen Mineralwassers qualitativ nach der von R. Fresenius angegebenen Methode auf Fluor geprüft. Obige Menge genügte, um das Fluor als Fluorsilicium sehr gut nachzuweisen.

Bei der qualitativen Prüfung mit dem concentrirten Wasser von Guitiriz, das ich an der Quelle selbst entnahm, trat die Fluorreaction mit solcher Stärke auf, dass sich das Condensationsrohr verstopfte.

Fig. 42.



Die besten Resultate bei dem qualitativen Nachweise des Fluors erhielt ich unter Anwendung der nebenstehenden Vorrichtung (Fig. 42), anstatt des Fluorsiliciumcondensationsrohres. Die Vorrichtung ist aus einem Glasrohr von 2—4 *mm* Durchmesser verfertigt. In die untere Krümmung bringt man einige Tropfen Wasser. Der trockene Luftstrom muss gut regulirt werden, damit das Wasser bei der Bewegung eine gewisse Höhe des engen Glasrohrs nicht überschreitet, und damit andererseits der über dem Wasserniveau sich bildende Siliciumdioxydring nicht mitgerissen wird. Ausserdem gebietet die Vorsicht, sehr concentrirte Schwefelsäure zu verwenden. Das Silicium, das sich in dem Guitiriz'schen und Lugo'schen Wasser in bedeutender Menge vorfindet, begleitet das Fluor in den darauf folgenden Behandlungen und findet sich zum Schluss mit dem Fluorcalcium als Calciumsilicat. Diese feinste Mischung begünstigt die Entwicklung des Fluorsiliciums sehr. Ohne jegliches Erwärmen bildet sich bei dem qualitativen Nachweis der Siliciumdioxydring schnell.

Die quantitativen Bestimmungen 1 und 3 des Guitiriz'schen Wassers haben übereinstimmende Resultate ergeben; bei der ersten arbeitete ich direct mit dem aus dem Wasser erhaltenen Niederschlag von Fluorcalcium und Calciumsilicat, bei der dritten vermischte ich diesen Niederschlag mit äusserst fein gepulvertem Quarz.

Ich glaube, dass Fluor nicht nur in solch' grosser Menge in den genannten Mineralwassern vorkommt, sondern dass diese Thatsache allgemeiner ist. So findet man dieses Element in 500 *cc* des Plombièrs'schen Wassers (Frankreich), in welchem Nicklès das Fluor nachgewiesen hatte, mit grosser Leichtigkeit, woraus ich schliesse, dass seine Menge viel grösser ist, als in der mir vorliegenden Analyse jenes Mineralwassers angegeben ist.

Es ist wahrscheinlich, dass die Wirkung vieler Mineralwasser, deren medicinische Eigenschaften nicht in völliger Uebereinstimmung mit den analytischen Daten stehen, der Anwesenheit des Fluornatriums zuzuschreiben ist.

Das in bedeutender Menge sich vorfindende Fluor erschwert natürlich die exacte Bestimmung des Siliciums in den Mineralwassern, und seine Anwesenheit muss bei einer analytischen Controle in Rechnung gezogen werden.

Barcelona, Chemisches Laboratorium.

Ueber die Zusammensetzung des Fleischextracts.

Von

J. König und A. Bömer

in Münster i. W.

Dass das Fleischextract zunächst alle die Bestandtheile des Muskelfleisches enthält, welche in kaltem Wasser löslich sind, nämlich: 1. die Stickstoffverbindungen (Kreatin, Kreatinin, Sarkin, Xanthin, Carnin, Inosinsäure, Harnsäure und Harnstoff), 2. die stickstofffreien Stoffe (Milchsäure, Buttersäure, Inosit, Glykogen) und 3. den grössten Theil der Salze (die Chloride und Phosphate der Alkalien), darüber kann kein Zweifel bestehen. Eine offene Frage aber war bis jetzt, ob das Fleischextract neben obigen Fleischbasen noch Leim oder sonstige Umwandlungsproducte der Stickstoffsubstanz des Muskelfleisches enthält.

In einer früheren Untersuchung von C. Karmrodt ist für das Liebig'sche Fleischextract 10,40 % Leim (mit 1,90 % Stickstoff) angegeben und ist diese Angabe in alle Lehrbücher über Nahrungsmittelchemie (auch in die des Verfassers) übergegangen, ohne dass sie näher geprüft worden ist.

Von vornherein aber kann Leim als solcher im Fleischextract nicht oder nur in sehr geringer Menge erwartet werden; denn derselbe könnte nur durch Umwandlung des Fleisch-Bindegewebes in Folge längeren Kochens entstanden sein. Das Fleischextract aber wird in der Weise gewonnen, dass man entweder das von Knochen, Sehnen, Fett befreite und zerhackte Fleisch mit kaltem Wasser auszieht und diesen Auszug erst behufs Abscheidung des Eiweisses kocht, oder dass man das wie vorstehend zubereitete Fleisch mit Wasser auf 75—80° C. erwärmt, abpresst und die filtrirte Lösung zur gewünschten Consistenz eindampft.

Nur in letzterem Falle könnte Bindegewebe in Lösung gehen. Weil dasselbe aber nur durch anhaltendes Kochen in Leim umgewandelt wird, so können auf diese Weise höchstens geringe Mengen des letzteren in das Fleischextract übergehen.

Auch ist das Fleischextract leicht und in wenig Wasser, ohne eine Gallerte zu bilden, löslich, welche Eigenschaft ebenfalls für die Abwesenheit irgend nennenswerther Mengen natürlichen unveränderten Leimes spricht. Hiermit stimmt auch eine Angabe von E. Beckmann[1]) überein, der im Liebig'schen Fleischextract durch Formalin nur 0,5 % Leim und Eiweiss nachweisen konnte. Formalin gibt nämlich nach E. Beckmann mit Eiweiss und Gelatine beim Kochen der wässerigen Lösungen unlösliche Niederschläge; wenn man daher Fleischextractlösungen mit Formalin versetzt, auf dem Wasserbade eindunstet und den Rückstand mit Wasser kurze Zeit aufkocht, so lässt sich Eiweiss und Gelatine als unlöslicher Theil abfiltriren und durch Trocknen bei 100° C. quantitativ bestimmen, während Eiweiss für sich allein durch Kochen einer zweiten wässerigen Lösung mit Säure ermittelt werden kann.

Dieser Ansicht entgegen sucht aber E. Kemmerich[2]) nachzuweisen, dass das südamerikanische Fleischextract gegen 6 % Leim und gegen 30 % Eiweissstoffe, nämlich Albumosen, Pepton und andere lösliche Eiweissstoffe, enthält.

1) Hilger's Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1894, 1. Jahrg., S. 423.
2) Zeitschrift f. physiolog. Chemie 1894, Bd. 18, S. 409.

Kemmerich wendete für den Zweck eine fractionirte Fällung mit verschieden starkem Alkohol, sowie die Fällung durch Ammonsulfat und phosphorwolframsaures Natrium an und ging dabei von der Annahme aus, dass, wenn auch nicht ganz genau, so doch praktisch ausreichend gefällt werden:

1. Gelatine durch 50—60 procentigen Alkohol,
2. Albumosen durch 80 procentigen Alkohol,
3. Peptone nur durch stärksten, über 90 procentigen Alkohol.

Gleichzeitig bestimmte E. Kemmerich die Albumosen direct durch Aussalzen einer Lösung von 5,165 *g* Fleischextract in 100 *cc* Wasser mit Ammonsulfat; er fand weniger als durch Fällen mit 80 procentigem Alkohol und bezeichnet den Rest als andere lösliche Eiweissstoffe.

Das Pepton wurde in der Weise bestimmt, dass 10 *g* Extract mit 80 procentigem Alkohol ausgezogen, der Auszug — jedenfalls nach Entfernung des Alkohols — mit Schwefelsäure angesäuert und mit phosphorwolframsaurem Natrium gefällt wurde. Da auf diese Weise auch Kreatinin — Kemmerich nimmt an, dass durch 80 procentigen Alkohol nur Kreatinin gelöst wird und dann durch genanntes Reagens mit in den Niederschlag übergeht — gefällt wird, so wurde das Kreatinin durch alkoholische Chlorzinklösung für sich bestimmt, und diese Menge — 4,23 % Kreatinin — von der Gesammtfällung durch phosphorwolframsaures Natrium — 16,74 % — abgezogen, um die Menge wirkliches Pepton, nämlich 12,31 % zu erhalten.

Auf diese Weise fand E. Kemmerich ausser Fleischbasen an Eiweisskörpern im südamerikanischen Fleischextract:

1. Gelatine, fällbar durch 50—60 procentigen Alkohol		6,19 %
2. Albumosen, fällbar durch 80 procentigen Alkohol 14,76 %	davon fällbar durch Ammonsulfat	9,89 »
	andere lösliche Eiweissstoffe	4,87 »
3. Pepton, löslich in 80 procentigem Alkohol, fällbar durch phosphorwolframsaures Natrium		12,31 »
	Summa der Eiweisskörper	33,26 »
	Entsprechend Stickstoff ca.	5,31 »

Da das Fleischextract 8,13 % Gesammt-Stickstoff enthielt, so wären in demselben 65 % oder fast $^2/_3$ des vorhandenen Stickstoffs in Form von Eiweisskörpern vorhanden gewesen, was sehr unwahrscheinlich ist.

Wir haben daher das Verfahren von E. Kemmerich, die Bestandtheile des Fleischextracts durch fractionirte Fällung mit Alkohol

zu trennen, nachgeahmt und wiederholt, zumal auch A. Stutzer[1]) angibt, dass man durch starken Alkohol — er löste 5 *g* festes Fleischextract in 25 *cc* Wasser und fällte diese allmählich unter beständigem Umrühren mit 250 *cc* absolutem Alkohol — Leimpepton, Leucin, Tyrosin und einen Theil der Fleischbasen von Pepton, Albumosen und Leim, als unlöslich in starkem Alkohol, trennen könne.

Neben den eigentlichen Fleischextracten von v. Liebig und Kemmerich zogen wir auch Kemmerich's Pepton, erhalten aus ganzem Fleisch durch Erhitzen unter Druck, und Cibils' Fleischextract, angeblich erhalten durch Einwirkung des Verdauungsfermentes von Carica Papaya, zum Vergleich mit in Untersuchung.

Wir verfuhren in folgender Weise:

Von den festen Fleischextracten (v. Liebig's, Kemmerich's) und Kemmerich's Fleischpepton wurden ungefähr je 5 *g*, von dem flüssigen Cibils' Fleischextract ca. 20 *g* in Wasser bis zu 20 *cc* gelöst und hierzu allmählich unter fortwährendem Umrühren 200 *cc* absoluter Alkohol gesetzt.

Hierdurch, also durch annähernd 90 procentigen Alkohol, sollen, wie angenommen wird, wenigstens Leim, Albumosen neben etwas Pepton und Fleischbasen gefällt werden.

Der mit 90 grädigem Alkohol ausgewaschene Niederschlag wurde dann in Wasser gelöst, gekocht, um unverändertes Eiweiss abzuscheiden, filtrirt und auf 250 *cc* aufgefüllt.

Von diesen 250 *cc* dienten aliquote Theile zur fractionirten Fällung mit Alkohol, nämlich:

1. 100 *cc* wurden mit 250 *cc* Alkohol von 93—95 $^0/_0$, also mit etwa 60—64 procentigem Spiritus,

2. 50 *cc* mit 150 *cc* Alkohol = 70—73 procentigem Spiritus,

3. 50 *cc* mit 200 *cc* Alkohol = 78—80 procentigem Spiritus versetzt, die Fällungen jedes Mal filtrirt, mit Spiritus derselben Concentration ausgewaschen und dann darin der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Auf diese Weise wurde im Mittel von 3 Untersuchungsreihen gefunden:

---

[1]) Diese Zeitschrift 31, 501.

	v. Liebig's Fleischextract %		Kemmerich's Fleischextract %		Kemmerich's Fleischpepton %		Cibils' Fleischextract %	
Wasser	17,57		20,95		32,35		67,76	
Gesammt-Stickstoff	9,32		8,94		9,88		2,77	
In kochendem Wasser unlöslicher Stickstoff . .	Spur		0,08		0,06		Spur	
	Von dem Gesammt-Stickstoff							
	werden gefällt	bleiben gelöst	werden gefällt	bleiben gelöst	werden gefällt	bleiben gelöst	werden gefällt	bleiben gelöst
1. Durch 90 proc. Alkohol . . .	2,52	6,80	2,81	6,13	7,32	2,56	1,52	1,25
	Von dem durch 90 procentigen Alkohol gefällten Stickstoff werden							
	gefällt	gelöst	gefällt	gelöst	gefällt	gelöst	gefällt	gelöst
2. Durch 78—80-proc. Alkohol .	0,69	1,83	1,05	1,76	4,05	3,28	0,61	1,25
3. Durch 70—73-proc. Alkohol .	0,49	2,03	0,57	2,24	2,84	4,48	0,48	1,04
4. Durch 60—64-proc. Alkohol .	0,21	2,31	0,33	2,48	1,36	5,96	0,25	1,27

Wenn man annimmt, dass durch ca. 90 procentigen Alkohol aller Leim und alle Albumosen, durch 60—64 procentigen Alkohol alle leimartigen Stoffe, und durch circa 80 procentigen Alkohol die Albumosen ausgefällt werden, so kommen doch wesentlich niedrigere Zahlen heraus, als E. Kemmerich angibt, nämlich für das südamerikanische Fleischextract:

	1. Leim(?), fällbar durch 50—60 procentigen Alkohol:	2. Albumosen, fällbar durch 80 procentigen Alkohol:
Kemmerich findet:	6,19 %,	14,16 %
Wir finden[1]):	1,83 »	4,50 »

Diese Unterschiede sind bei der ziemlich beständigen Fleischextract-Darstellung zu gross, als dass sie auf die Verschiedenheit der zur Untersuchung verwendeten Extracte zurückgeführt werden können; sie sind

[1]) Indem bei Annahme von 18 % N im Leim (Glutin) der durch 50—60 procentigen Alkohol ausgefällte Stickstoff mit 5,55, der durch 80 procentigen Alkohol gefällte Stickstoff nach Abzug des Leim (?)-Stickstoffs mit 6,25 multiplicirt wird.

jedenfalls durch die Untersuchungsmethoden bedingt. E. Kemmerich hat anscheinend die durch Alkohol gefällten Niederschläge getrocknet, gewogen, eingeäschert und die Differenz zwischen Trockengewicht minus Asche als Leim, beziehungsweise Albumosen, angesehen, während wir in den Niederschlägen direct den Stickstoff bestimmten; vielleicht waren die schwer auszutrocknenden Niederschläge nicht genügend getrocknet und schloss der Glühverlust noch Wasser ein; auch für das ursprüngliche Extract fand E. Kemmerich nur 14,79 % Wasser, welcher Gehalt auf Grund vieler sonstiger Analysen, auch der obigen, als zu niedrig erscheint.

Wir müssen hier ein Versehen um so mehr annehmen, als durch 80 procentigen Alkohol gar nicht einmal alle Albumosen ausgefällt werden, also E. Kemmerich noch weniger gefunden haben müsste, wie er für den wirklichen Albumosengehalt, nämlich 9,89 %, angegeben hat.

Wir haben nämlich die vorstehenden Fleischpräparate auch mit Ammonsulfat ausgesalzen, um den Gehalt an Albumosen zu finden, und wenn wir die auf diese Weise erhaltene Menge Eiweisskörper mit den durch 80 procentigen Alkohol gefällten vergleichen, erhalten wir folgende Beziehung:

	v. Liebig's Fleischextract %	Kemmerich's Fleischextract %	Kemmerich's Fleischpepton %	Cibils' Fleischextract %
Gesammt-Stickstoff .	9,32	8,94	9,88	2,77
Davon fällbar durch 80procent. Alkohol[1]	0,69	1,05	4,05	0,61
Diesem entsprechen Albumosenkörper .	4,31	6,56	25,31	3,81
Durch Aussalzen mit Ammonsulfat erhaltene Albumosen .	7,32	9,71	34,44	5,97

[1]) In einem anderen solchen Versuch wurde nicht wie oben verfahren, sondern 40 *cc* einer wässerigen Lösung, welche enthielten:

	v. Liebig's Fleischextract	Kemmerich's Fleischextract	Kemmerich's Fleischpepton	Cibils' Fleischextract
Substanz	0,8266 *g*	0,8500 *g*	0,9700 *g*	1,7200 *g*
Trockensubstanz . .	0,6855 „	0,6515 „	0,6600 „	0,6013 „

mit 93procentigem Alkohol gefällt und bis zu 250 *cc* aufgefüllt, aber im wesentlichen dieselben Resultate wie oben erhalten.

Die durch Aussalzen mit Ammonsulfat erhaltene Menge Albumosen ist also nicht unwesentlich grösser, als die durch Ausfällen mit 60- und 80 procentigem Alkohol erhaltene Summe von Eiweisskörpern. Auch gaben die Filtrate der Fällung mit 80 procentigem Alkohol noch die Biuret-Reaction, ein Beweis, dass noch Eiweisskörper in demselben vorhanden waren. Selbst bei Fällung mit 90 procentigem Alkohol erhält man in den Filtraten — bei den Fleischextracten von v. Liebig und Kemmerich wegen der dunkleren Färbung allerdings nicht immer deutlich — die Biuret-Reaction. Es fragt sich aber, ob diese von den nicht durch 90 procentigen Alkohol gefällten Peptonen herrührt?

Man pflegt das Pepton in der Weise zu bestimmen, dass man die concentrirten, stark schwefelsauren Lösungen obiger Präparate mit phosphorwolframsaurem Natrium fällt, in der Fällung den Stickstoff bestimmt, und die Differenz zwischen diesem Stickstoff und dem Albumosen-Stickstoff als Pepton-Stickstoff annimmt. Die Ausführung dieses Verfahrens ergab uns:

	v. Liebig's Fleischextract	Kemmerich's Fleischextract	Kemmerich's Fleischpepton	Cibils' Fleischextract
	%	%	%	%
Durch phosphorwolframsaures Natrium sofort ausgefällter Stickstoff .	6,27	5,59	8,29	2,00
Albumosen-Stickstoff .	1,17	1,55	5,51	0,96
Bleibt Pepton? - Stickstoff	5,10	4,04	2,78	1,04

Es ist einleuchtend, dass so grosse Mengen des Stickstoffs der Fleischpräparate, wenigstens der Fleischextracte, nicht in Form von Pepton vorhanden sein können, sondern von Fleischbasen-Stickstoff herrühren müssen. Wenn A. Stutzer (l. c. S. 506) sagt, dass durch Phosphorwolframsäure ausser Leim, Albumosen und Pepton noch Xanthin und Hypoxanthin gefällt werden, dass diese Basen aber wegen ihrer schweren Löslichkeit nur in geringer Menge in den Fleischpräparaten vor- und daher nicht in Betracht kämen, wie ebenso die in grösserer Menge vorhandenen Basen Kreatin und Kreatinin, weil sie sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht lösen, so ist zu bedenken, dass ausser diesen Basen auch noch andere durch Phosphorwolframsäure fällbare Basen im Fleischextract vorhanden sind, und dass auch Albumosen und Pepton sich im Ueberschuss

des Fällungsmittels wieder lösen, wenn dasselbe einen zu geringen Säurezusatz erfahren hat und noch alkalisch ist.[1])

Auch lassen sich alle Fleischbasen, beziehungsweise fast sämmtliche Stickstoff-Verbindungen des Fleischextracts, beziehungsweise der Fleischpeptone, durch phosphorwolframsaures Natrium ausfällen, wenn man die Fällung mit einem Ueberschuss des saueren Reagenses genügend lange Zeit stehen lässt. Denn die Eiweissstoffe, Albumosen und Peptone werden mit einem grossen Theil der Fleischbasen durch phosphorwolframsaures Natrium sofort flockig, ein anderer Theil der Fleischbasen erst allmählich und körnig ausgefällt. Dabei scheint Kreatin als solches in verdünnten Lösungen nicht, sondern erst nach Behandeln mit Säuren, also nach Ueberführung in Kreatinin, gefällt zu werden.

Dass die Stickstoffverbindungen des Fleischextracts, beziehungsweise der Fleischpeptone, durch Phosphorwolframsäure nahezu vollständig gefällt werden können, zeigt folgender Versuch mit anderen Proben dieser Präparate:

	v. Liebig's Fleischextract	Kemmerich's Fleischextract	Kemmerich's Fleischpepton	Cibils' Fleischextract
Gesammt-Stickstoff	9,26 %	9,05 %	10,08 %	2,74 %
Davon fällbar durch Phosphorwolframsäure:				
a. sofort . . .	6,87 %	6,32 %	8,45 %	2,23 %
b. nach längerem Stehen . .	1,94 »	1,49 »	1,38 »	0,37 »
Summe . .	8,81 %	7,81 %	9,83 %	2,60 %

[1]) Ueber die Bereitung der Lösung von phosphorwolframsaurem Natrium liegen die verschiedenartigsten Angaben vor. Nach einigen Vorschriften soll man 120 *g* Natriumphosphat und 200 *g* Natriumwolframat in 1 *l* Wasser lösen und hierzu 100 *cc* Salpetersäure — nicht 10 *cc* wie es in einigen Lehrbüchern und auch in des Verfasser's „Untersuchung landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe“ S. 692 heisst — setzen. Andere lösen 100 *g* Natriumwolframat und 75 *g* Natriumphosphat in 500 *cc* mit Salpetersäure angesäuertem Wasser; andere säuern mit Salzsäure an, wiederum andere setzen zu einer kochenden wässerigen Lösung von Natriumwolframat Phosphorsäure bis zu saurer Reaction, machen nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Salzsäure stark sauer und filtriren.

Die bisher vorwiegend geltende Vorschrift der Ansäuerung mit Salpetersäure empfiehlt sich nicht für solche Fälle der Anwendung, wo der Niederschlag auf Stickstoff untersucht werden soll, weil in dem Niederschlag trotz nachherigen Auswaschens leicht Salpetersäure eingeschlossen bleiben kann, welche den Stickstoff-Gehalt des Niederschlages fehlerhaft erhöht. Wir säuern daher seit einiger Zeit mit 100 *cc* concentrirter Schwefelsäure an und verdient diese deshalb den Vorzug, weil die Lösungen der Substanz vor dem Fällen mit dem Reagens ebenfalls mit Schwefelsäure angesäuert werden sollen.

Jedenfalls ist darauf zu achten, dass das Reagens stets stark sauer ist.

Um die Abhängigkeit der Fällbarkeit der Stickstoffverbindungen von der Dauer des Stehenlassens noch deutlicher zu zeigen, wurde ein und dieselbe Menge Fleischextract (ca. 0,5 *g* in 50 *cc*) mit gleicher Menge Säure (20 *cc* verdünnter Schwefelsäure 1 : 3 oder 1 : 1) angesäuert und mit der gleichen Menge, 50 oder 75 *cc*, Phosphorwolframsäure gefällt, aber die Fällung verschieden lange stehen gelassen und im Mittel erhalten:

Fleischextract	Vorhandener Stickstoff	Es wurden gefällt nach: sofortiger Filtration	1 Tag	2 Tagen	3 Tagen
v. Liebig's . . .	9,25 %	5,81	7,07	7,33	7,53
Kemmerich's . .	9,15 »	5,45	6,65	7,05	7,05
Nach weiterem Stehen der Filtrate dieser Fällungen, sodass jede Probe etwa 8—9 Tage gestanden hatte:					
v. Liebig's . . .	—	2,56	1,31	1,25	0,73
Kemmerich's . .	—	2,53	1,25	1,07	0,98
Mithin im ganzen gefällt durch phosphorwolframsaures Natrium:					
v. Liebig's . . .	—	8,37	8,38	8,58	8,26
Kemmerich's . .	—	7,98	7,90	8,12	8,03

Es können daher durch phosphorwolframsaures Natrium beim längeren Stehen rund 90 % der Stickstoff-Verbindungen gefällt werden.

Daraus, dass die Fleischbasen erst nach mehr oder weniger langem Stehen mit Phosphorwolframsäure ausgefällt werden, erklären sich wohl die verschiedenen Angaben über die Fällbarkeit der Fleischbasen durch dieses Reagens.

Jedenfalls kann uns die Menge der durch Phosphorwolframsäure gefällten Stickstoffverbindungen keinen Maassstab für etwa vorhandene Peptone im Fleischextract ergeben.

Wir haben uns aber noch auf andere Weise davon überzeugt, dass in den Fleischextracten kein oder nur äusserst wenig Pepton vorhanden ist.

Wenn nämlich das Filtrat von der Aussalzung mit Ammonsulfat — oder nach dem neuen Verfahren von A. Bömer (vergl. folgende Abhandlung) nach dem Aussalzen mit Zinksulfat — also nach Entfernung der Albumosen, mit concentrirter Natronlauge zur Entfernung des Ammoniaks einige Zeit erwärmt und dann mit einigen Tropfen 2 procentiger Kupfersulfatlösung nach den Angaben von R. Neumeister[1]) versetzt wird.

[1]) Zeitschrift f. Biologie 1890. [N. F.] Bd. 8, S. 324.

so erhält man keine Biuret-Reaction mehr, ein Beweis, dass ausser Albumosen keine wesentlichen Mengen anderer Eiweissstoffe vorhanden sein können, da nach R. Neumeister die Biuret-Reaction noch bei einer Verdünnung von 1:5000 und mehr auftritt.

Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass in den stark gefärbten Filtraten der Ammonsulfat-Fällung von v. Liebig's und Kemmerich's Fleischextract die Biuret-Reaction erst nach Zusatz von 2—3 % Pepton erkennbar war.

Die Anwendung von Entfärbungsmitteln zum Nachweis geringer Mengen Pepton, so z. B. Kochen mit Bleicarbonat nach Hoppe-Seyler[1]) blieb ohne Erfolg, auch dann, wenn durch vorherige Behandlung mit Baryumhydroxyd und Baryumcarbonat die Filtrate von Ammonsulfat befreit waren.

Durch Schütteln des Filtrats von der Ammonsulfat-Fällung mit Thierkohle kann man zwar ein klares und farbloses Filtrat erhalten, in dem die Biuret-Reaction nach Zusatz von Natronlauge ohne weitere Verdünnung ausgeführt werden kann; indess werden geringe Mengen von zugesetztem Pepton ebenfalls durch Thierkohle zurückgehalten, so dass auch auf diese Weise weniger als 2—3 % Pepton nicht nachgewiesen werden können.

Hiernach würde man schliessen müssen, dass die Fleischextracte von v. Liebig und Kemmerich — bei den Fleischpeptonen störte die schwach gelbliche Farbe des Filtrats der Ammonsulfatfällung nicht — 2 bis 3 % Pepton enthalten können, ohne dass sie sich nachweisen lassen. Diese Folgerung ist aber so ohne Weiteres nicht zulässig; denn es wäre möglich, dass die stark gefärbten Fleischextracte an sich einige (x-)Procent Pepton enthielten, und dass die Biuret-Reaction erst bei einem Gehalt von (x + 2 oder 3 %) Pepton einträte.

Wir haben aber, um diesem Einwande zu begegnen, alkalische Caramellösung von gleicher Farbenstärke der Filtrate von der Ammonsulfatfällung hergestellt, zu den gleichen Mengen der beiderlei Flüssigkeiten gleiche Mengen Pankreas-Pepton zugesetzt und beide vergleichend auf das Eintreten der Biuret-Reaction geprüft. Hierbei zeigte sich, dass in den Caramellösungen ebenso wie in den Ammonsulfat-Filtraten der Zusatz von 2—3 % Pepton — berechnet auf die den Ammonsulfat-Filtraten entsprechende Menge Fleischextract — nachweisbar war.

---

[1]) F. Hoppe-Seyler: Handbuch d. physiol. u. pathol. Analyse, 5. Aufl., S. 290.

Nach dem Zusatz der verdünnten Kupfersulfatlösungen nahmen die Flüssigkeiten, sowohl die Ammonsulfatfiltrate der Fleischextracte, wie die Caramellösungen, welche keinen Peptonzusatz erhalten hatten, eine grünblaue Farbe an, während bei einem Peptongehalt von 2—3 % die braune Farbe in eine deutlich rothbraune bis rothe Farbe überging.

Wir glauben hiernach, dass die Fleischextracte von v. Liebig und Kemmerich — das Fleischpepton von Kemmerich sowie Cibils' Fleischextract erwiesen sich als ganz frei von Pepton — entweder kein oder nur geringe, nicht 2—3 % betragende Mengen Pepton enthalten können.

Jedenfalls halten wir einen Gehalt von 12,31 % Pepton in Kemmerich's Fleischextract, wie ihn E. Kemmerich angibt, für ausgeschlossen.

Auch A. Stutzer[1]) hat in einer bereits 1885 veröffentlichten Untersuchung für den Kemmerich'schen Fleischextract einen ähnlichen Peptongehalt angegeben, nämlich:

Fleischextract von:	Stickstoff in Form von Eiweiss leicht verdaulich %	Entsprechend Eiweiss %	Stickstoff in Form von Pepton %	Entsprechend Pepton %	Stickstoff in Form von Fleischbasen %
Kemmerich	1,258	7,86	2,308	14,42	6,167
v. Liebig	0,848	5,30	0,284	1,77	7,782

Für v. Liebig's Fleischextract mag der angegebene Peptongehalt wirklich vorhanden gewesen sein, hier stimmt Gehalt an Eiweiss + Pepton (7,07 %) fast genau mit dem von uns durch Aussalzen mit Ammonsulfat erhaltenen Albumosengehalt, nämlich 7,32 % überein.

Für Kemmerich's Fleischextract halten wir den angegebenen Peptongehalt indess ebenfalls für unwahrscheinlich, wenn dasselbe damals in gleicher Weise hergestellt wurde und eine gleiche Zusammensetzung hatte, wie heute. Im übrigen lassen sich diese Zahlen nicht beurtheilen, weil in der uns zu Gebote stehenden Quelle[2]) die Untersuchungsmethoden nicht mitgetheilt sind.

In einer neueren Untersuchung gibt A. Stutzer[3]) indess noch höhere Gehalte an Pepton im Fleischextract an, nämlich:

[1]) Berliner klin. Wochenschr. 1885, Nr. 15.
[2]) Chem. Centralblatt 1885, S. 417.
[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 157.

Liebig's Fleischextract . . . . 20,52 %
Kemmerich's « . . . . 22,62 «

Hierbei wandte A. Stutzer im Wesentlichen die oben angedeuteten, in dieser Zeitschrift **31**, 501 beschriebenen Methoden an, die er oben auf Grund neuerer Erfahrungen als vervollkommnet bezeichnet und die jetzt richtigere Resultate liefern sollen.

Das einzig sichere Verfahren, die Albumosen von den eigentlichen Peptonen zu trennen, ist das Aussalzen derselben entweder mit Ammonsulfat oder Zinksulfat oder ähnlichen löslichen Salzen.

Im Filtrat hiervon aber lassen sich durch die Biuret-Reaction keine Eiweissstoffe, beziehungsweise Peptone, mehr nachweisen. Es können somit eigentliche Peptone im Fleischextract nicht oder nur in Spuren vorhanden sein und wäre daher sehr wichtig gewesen, wenn A. Stutzer bei Mittheilung der auffallenden Untersuchungsresultate auch gleichzeitig an derselben Stelle das Untersuchungsverfahren mitgetheilt hätte, um den Werth der Zahlen bemessen zu können.

Wir haben auch untersucht, ob neben Leim, Albumosen und Fleischbasen noch andere Stickstoffverbindungen in den Fleischextracten vorhanden sind.

Aber ausser Ammoniak haben wir keine Zersetzungsproducte des Eiweisses, nämlich Amido- oder Säureamidoverbindungen, nachweisen können.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde die wässerige Lösung direct mit gebrannter Magnesia destillirt; zur Prüfung auf Amido- und Säureamid-Verbindungen wurden die mit Phosphorwolframsäure erhaltenen Filtrate mit Salzsäure gekocht und dann in üblicher Weise auf abgespaltenes Ammoniak geprüft.

Der Gehalt an Stickstoff in Form von Ammoniak wurde wie folgt gefunden:

v. Liebig's Fleischextract	Kemmerich's Fleischextract	Kemmerich's Fleischpepton	Cibils' Fleischextract
0,473%	0,413%	0,287%	0,091%

Nach vorstehenden Untersuchungen würde sich somit der Stickstoff in den angeführten Fleischpräparaten annähernd wie folgt vertheilen:

	v. Liebig's Fleischextract in Procenten		Kemmerich's Fleischextract in Procenten		Kemmerich's Fleischpepton in Procenten		Cibils' Fleischextract in Procenten	
	der Substanz	des Stickstoffs	der Substanz	des Stickstoffs	der Substanz	des Stickstoffs	der Substanz	des Stickstoffs
Gesammt-Stickstoff	9,28	100	9,14	100	10,08	100	2,77	100
Davon in Form von:								
1. Löslichem Eiweiss	Spur	Spur	0,08	0,87	0,06	0,59	Spur	Spur
2. In 60—64procentigem Alkohol unlöslichen Stickstoffverbindungen . . .	0,21	2,26	0,33	3,61	1,36	13,49	0,25	9,02
3. Albumosen . .	0,96	10,34	1,21	13,24	4,15	41,17	0,70	25,27
4. Pepton . . .	0 bis	Spur	0 bis	Spur	0	0	0	0
5. Fleischbasen .	6,81	73,38	5,97	65,32	3,97	39,38	1,56	56,31
6. Ammoniak . .	0,47	5,06	0,41	4,49	0,29	2,88	0,09	3,25
7. Sonstigen Stickstoffverbindungen	0,83	8,96	1,14	12,47	0,25	2,49	0,17	6,15

Hierbei ist der durch 60— 64procentigen Alkohol fällbare Stickstoff getrennt aufgeführt, und der Albumosen-Stickstoff dadurch gefunden, dass dieser Stickstoff von dem durch Aussalzen erhaltenen Stickstoff abgezogen wurde, da angenommen werden kann, dass durch Aussalzen auch der durch 60—64grädigen Alkohol fällbare Stickstoff mitgefällt wird.

Der Fleischbasen-Stickstoff ist dagegen in der Weise berechnet, dass von dem gesammten nach längerem Stehen durch Phosphorwolframsäure gefällten Stickstoff der durch 60—64procentigen Alkohol fällbare, in Form von Albumosen und Ammoniak vorhandene Stickstoff abgezogen worden ist. Aus vorstehenden Untersuchungen ergeben sich somit folgende Schlussfolgerungen:

1. Die bisherige Annahme, dass das Fleischextract neben den Extractivstoffen Leim enthalte, ist nicht zutreffend; der Gehalt an Leim ist jedenfalls nur von untergeordneter Art.

2. Dagegen enthält das Fleischextract nicht zu unterschätzende Mengen Albumosen.

3. Pepton ist im Fleischextract nicht oder nur in äusserst geringer Menge vorhanden.

4. Auch Amido- oder Säureamid-Verbindungen sind im Fleischextract nicht oder nur in geringer Menge enthalten.

5. Dagegen ist die Menge des Ammoniak-Stickstoffs nicht immer zu vernachlässigen.

6. Der Haupttheil der Stickstoffverbindungen des Fleischextracts besteht aus Fleischbasen; neben diesen und den obigen Stickstoff-Verbindungen verbleibt nur eine geringe Menge organischer, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbarer Stickstoff-Verbindungen (vielleicht Inosinsäure, Harnsäure etc.).

Was die chemische Untersuchung der Fleischextracte anbelangt, so ergiebt sich Folgendes:

1. Die Fällung mit 80 procentigem Alkohol nach der alten Liebig'schen Vorschrift kann keinen Maassstab für die Art der Stickstoffverbindungen und für die Beschaffenheit des Fleischextracts abgeben.

2. Zur Beurtheilung der Fleischextracte ist eine Bestimmung der Albumosen durch Aussalzen der wässerigen Lösung mit Ammon-, beziehungsweise Zinksulfat unerlässlich. Hierbei wird die wässerige Lösung mit dem betreffenden festen Salz bis zur völligen Sättigung unter stetigem Umrühren versetzt und der Niederschlag mit einer gesättigten Lösung des Salzes ausgewaschen.

Die Fällung mit Ammonsulfat wird zweckmässig wie üblich gewogen und die Menge der Albumosen durch Bestimmen und Abziehen des Ammonsulfats im gewogenen Rückstand berechnet.

Der Niederschlag mit Zinksulfat kann direct zur Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl benutzt werden.

3. Das Filtrat der Aussalzung wird durch die Biuret-Reaction, eventuell nach Entfärben mit Thierkohle, auf Pepton geprüft. Verläuft die Reaction negativ, so sind Peptone nicht oder nur in zu vernachlässigender Menge vorhanden.

4. Eine Bestimmung des Ammoniaks im Fleischextract — durch Destillation einer wässerigen Lösung mit gebrannter Magnesia — ist wünschenswerth.

5. Hat sich das Fleischextract als frei von Pepton erwiesen, so kann der mit Phosphorwolframsäure erhaltene Niederschlag, d. h. der Stickstoff desselben, nach Abzug des Stickstoffs in Form von (Leim + Albumosen + Ammoniak) als auf Fleischbasen entfallend angesehen werden.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Fällung mit Phosphorwolframsäure, beziehungsweise das Filtrat der ersten nach etwa 1 Tage

erhaltenen Fällung, zur Abscheidung aller fällbaren Basen genügend lange (5—7 Tage) stehen bleiben muss.[1])

6. Die Differenz zwischen Gesammt-Stickstoff minus Stickstoff in Form von (Leim + Albumosen + Fleischbasen + Ammoniak) gibt einen Maassstab für die Menge der sonstigen im Fleischextract vorhandenen, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Stickstoffverbindungen.

Landw. Versuchsstation Münster i. W.

Zinksulfat ein Fällungsmittel für Albumosen.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von

Dr. A. Bömer,

Assistent der landwirthschaftl. Versuchsstation Münster i. W.

Zur Trennung der Albumosen von den Peptonen wird jetzt wohl fast allgemein das Ammonsulfat verwendet, weil durch eine gesättigte Lösung dieses Salzes die Albumosen am vollständigsten aus ihren Lösungen abgeschieden und von den Peptonen getrennt werden können.

Die quantitative Bestimmung der durch Ammonsulfat abgeschiedenen Albumosen stösst aber auf nicht unerhebliche Schwierigkeiten, da bei dem Stickstoffgehalt des Trennungsmittels eine directe Bestimmung des Albumosen-Stickstoffs unmöglich ist. Die in Folge dessen angewendeten umständlichen und zum Theil auch ungenauen quantitativen Bestimmungsmethoden der mit Ammonsulfat abgeschiedenen Albumosen, auf deren Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden soll, sind allgemein bekannt. Die quantitative Bestimmung der Albumosen würde aber wesentlich vereinfacht sein, wenn es gelänge ein stickstofffreies Salz ausfindig zu machen, durch dessen gesättigte Lösung die Albumosen eben so vollständig abgeschieden werden wie durch das Ammonsulfat; dies ist bekanntlich bei einigen bereits früher angewendeten Salzen (namentlich Chlornatrium, Ferrocyankalium etc.) nicht der Fall.

Die Ausfällung der Albumosen durch gesättigte Salzlösungen sowohl wie durch starken Alkohol beruht offenbar auf der wasserentziehenden Eigenschaft dieser Reagentien. Was im Besonderen die gesättigte Lösung

---

[1]) Ueber die zweckmässigste Ausführung dieser Fällung zur Vereinfachung des vorstehenden Verfahrens sollen noch weitere Versuche angestellt werden.

des Ammonsulfats anbetrifft, so beruht wohl die vorzügliche Brauchbarkeit dieses Salzes vorwiegend auf der überaus grossen Löslichkeit desselben in kaltem Wasser, da 100 Theile des letzteren 76,8 Theile des Salzes lösen.[1]

Sehen wir uns nach anderen eben so stark wasserlöslichen Salzen — wobei natürlich die zerfliesslichen von selbst ausgeschlossen bleiben — um, so fällt unter den Phosphaten und Sulfaten, deren reichliche Mengen die Stickstoff-Bestimmungen nach Kjeldahl am wenigsten erschweren, namentlich das Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7 H_2O$) auf, von dem sich nicht weniger als 135 Theile in 100 Theilen kalten Wassers lösen.[1]

Wir haben daher neben zahlreichen anderen namentlich dieses Salz auf seine Brauchbarkeit zur Ausfällung der Albumosen geprüft und glauben in dem Zinksulfat ein Salz gefunden zu haben, durch dessen gesättigte Lösung die Albumosen eben so vollkommen gefällt werden, wie durch Ammonsulfat.

Bei Gelegenheit der in vorstehender Arbeit »Ueber die Zusammensetzung der Fleischextracte« von J. König und mir mitgetheilten Untersuchungen habe ich die Brauchbarkeit des Zinksulfats zur Abscheidung der Albumosen geprüft und bestätigt gefunden. Zu diesen Versuchen dienten namentlich Cibils' Fleischextract und Kemmerich's »Fleischpepton«, von denen in vorstehender Abhandlung nachgewiesen ist, dass sie vollkommen frei von eigentlichem Pepton sind. Die Fällung mit Zinksulfat erfolgte in ähnlicher Weise wie die mit Ammonsulfat:

50 *cc* der von unlöslichem und gerinnbarem Eiweiss befreiten wässerigen Lösung (enthaltend 1—2 *g* der Substanz) wurden in der Kälte mit fein gepulvertem Zinksulfat gesättigt. Nachdem sich die ausgeschiedenen Albumosen — an der Oberfläche der Flüssigkeit — angesammelt hatten und am Boden des Glases noch eine geringe Menge ungelösten Zinksulfats vorhanden war, wurden die Albumosen durch ein schwedisches Filter abfiltrirt, mit kalt gesättigter Zinksulfatlösung hinreichend nachgewaschen und darauf das Filter mit Inhalt zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl verwandt.

Bereits beim Zusatz von geringen Mengen von Zinksulfat entstand in den Eiweisslösungen ein starker flockiger Niederschlag, der indess nicht aus Albumosen, sondern vorwiegend aus Zinkphosphat bestand und sich beim Zusatze von etwas Salz- oder Schwefelsäure sofort wieder auflöste.

---

[1]) Chemiker-Kalender von R. Biedermann.

Sollte dieser anfänglich entstehende Niederschlag nur aus Zinkphosphat bestehen — was wir vorläufig dahingestellt sein lassen wollen — so würde zwar seine Anwesenheit die Bestimmung des Albumosen-Stickstoffs nicht beeinträchtigen, ich habe indess bei allen Bestimmungen die Eiweisslösung vor der Fällung mit Zinksulfat mit 1 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 Theil concentrirter Schwefelsäure + 4 Theile Wasser) angesäuert, um bei etwaigem Klarbleiben der Lösung nach dem Sättigen die Abwesenheit von Albumosen sofort zu erkennen.

Auf diese Weise wurde im Vergleich zu den mit Ammonsulfat gefällten Mengen folgender Gehalt an Albumosen-Stickstoff gefunden:

	Albumosen-Stickstoff bestimmt durch Fällung mit	
	Ammonsulfat[1] $\left(\frac{\text{Albumosen}}{6,25}\right)$	Zinksulfat
Liebig's Fleischextrat	1,17 %	1,19 %
Kemmerich's Fleischextract . . .	1,55 «	1,52 «
Kemmerich's Fleischpepton	5,51 «	5,44 «
Cibils' Fleichextract	0,96 «	0,92 «

Hiernach stimmen also die Resultate der Albumosenbestimmung mit Ammonsulfat und Zinksulfat fast vollkommen überein. Auf diese Uebereinstimmung scheint mir indess weniger Gewicht zu legen zu sein, als darauf, dass die Filtrate der Zinksulfatfällung bei Cibils' Fleischextract und Kemmerich's »Fleischpepton« ebenso wie die der Ammonsulfatfällung die Biuret-Reaction nicht gaben, also frei von Eiweissstoffen waren.

Zur Ausführung der Biuret-Reaction im Filtrate der Zinksulfatfällung wurden folgende zwei Verfahren mit gleichen Resultaten eingeschlagen:

1) Die gesättigte Zinksulfatlösung wurde stark mit Wasser verdünnt, durch Zusatz einer gesättigten Natriumcarbonatlösung vom Zink befreit,

[1]) Die Albumosen wurden bestimmt durch Sammeln des Ammonsulfat-Niederschlages auf tarirtem Filter etc. nach J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, III. Aufl. 1893, Bd. II. S. 191. Bei einigen Bestimmungen wurde der Albumosen-Stickstoff auch in der Weise ermittelt, dass der Filterinhalt (Albumosen + Ammonsulfat) in Wasser gelöst und in aliquoten Theilen der Lösung der Gesammt-Stickstoff (nach Kjeldahl) und der Ammoniak-Stickstoff (durch Destillation mit Magnesiumoxyd) bestimmt wurde. Die Differenz der Stickstoffmengen ist der Albumose-Stickstoff. Die Resultate beider Bestimmungsmethoden waren die gleichen.

nach dem Abfiltriren des Niederschlages auf dem Wasserbade eingeengt, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und darauf nach und nach mit einigen Tropfen 2procentiger Kupfersulfatlösung versetzt.

2) Da sich das durch Natronlauge gefällte Zinkoxydhydrat alsbald im Ueberschusse derselben zu Zinkoxydnatron löst, ist eine vorherige Ausfällung des Zinks nicht unbedingt erforderlich, sondern man kann auch in der ursprünglichen, etwas verdünnten Zinksulfatlösung die Biuret-Reaction vornehmen.

Neben dem grossen Vortheile, den Albumosenstickstoff bei der Fällung mit Zinksulfat direct bestimmen zu können, besteht ein weiterer grosser Vorzug der Fällung mit Zinksulfat vor der mit Ammonsulfat darin, dass man im Filtrate der Zinksulfatfällung nach dem stärkeren Ansäuern mit ungefähr dem gleichen Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 + 4) auch die etwa vorhandenen Peptone, Fleischbasen etc. direct mit Phosphorwolframsäure fällen kann, was ja bei der Fällung mit Ammonsulfat nicht möglich ist, da auch das Ammoniak mit Phosphorwolframsäure gefällt wird. Bei letzterer Methode wird deshalb der Gehalt an Pepton-, Fleischbasen- etc. Stickstoff aus der Differenz zwischen dem Stickstoff, welcher durch Phosphorwolframsäure gefällt wird, und dem Albumose-Stickstoff ermittelt.

Bei den untersuchten 4 Fleischpräparaten war in den Filtraten der Zinksulfatfällungen nach 24stündigem Stehen

gefällt durch Phosphorwolframsäure:

Liebig's Fleischextrat	5,31 %	Stickstoff
Kemmerich's Fleischextract . .	4,05 «	«
« Fleischpepton . .	3,16 «	«
Cibils' Fleischextract	1,11 «	«

Der Niederschlag mit Phosphorwolframsäure in der durch Zinksulfat von Albumosen befreiten Lösung kann gleichfalls zur Prüfung auf Pepton durch die Biuret-Reaction benuzt werden, indem man denselben in verdünnter Natronlauge löst — die hierbei anfangs entstehende Blaufärbung verschwindet nach einiger Zeit — und darauf einige Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung zusetzt.

Endlich aber kann man auch durch Phosphorwolframsäure prüfen, ob die Zinksulfatfällung der Albumosen hinreichend mit gesättigter Zinksulfatlösung ausgewaschen ist.

Nach zahlreichen auf die drei vorbeschriebenen Weisen ausgeführten Biuret-Reactionen wurden die Ei-

weissstoffe — Albumosen — aus Cibils' Fleischextract und Kemmerich's Fleischpepton durch Zinksulfat vollständig gefällt.

Bezüglich der beiden anderen Fleischextracte gilt dasselbe, was bereits in vorstehender Arbeit ausgeführt ist. Die Biuret-Reaction fällt auch bei ihnen negativ aus, wenn die Albumosen mit Zinksulfat abgeschieden sind, jedoch ist bei der dunklen Farbe der Extractlösung erst ein Peptongehalt von 2—3 % nachweisbar. Es kann mithin der negative Ausfall der Biuret-Reaction bei diesen beiden Extracten nicht als Beweis für die vollkommene Ausfällung der Albumosen durch Zinksulfat dienen.

Bevor wir natürlich das Zinksulfat als Fällungsmittel für Albumosen überhaupt empfehlen können, ist noch zu prüfen, wie sich die nach den verschiedenen Methoden dargestellten Albumosen, ferner die stickstoffhaltigen Salze, Basen etc., soweit sie in Fleischpräparaten vorkommen, der gesättigten Zinksulfatlösung gegenüber verhalten, da sie möglicher Weise ebenfalls durch Zinksulfat gefällt werden oder schwerlösliche Doppelverbindungen mit demselben geben können.

Von diesen Fragen sind wir zunächst der über das Verhalten der Ammonsalze näher getreten.

Ammonsulfat und Zinksulfat verbinden sich zu einem ziemlich schwer löslichen Doppelsalze: $(NH_4)_2SO_4 . ZnSO_4 . 6H_2O$ [1]). In der That erhält man beim Zusatz kleiner Mengen von Ammonsulfat zu einer gesättigten Zinksulfatlösung und umgekehrt einen weissen krystallinischen Niederschlag von Ammoniumzinksulfat.

Enthält daher eine Eiweisslösung Ammonsalze, so wird man das Ammoniak — ob quantitativ lasse ich vorläufig dahingestellt — mit den Albumosen in der Zinksulfatfällung haben. Man muss deshalb den Ammoniak-Stickstoff entweder entfernen, ehe man den Stickstoffgehalt des Zinksulfat-Niederschlages bestimmt, oder aber ihn in einer zweiten Probe für sich bestimmen und vom Gesammt-Stickstoffgehalte des Niederschlages abziehen. Beide Verfahren lassen sich indess auch vereinigen, indem man den Zinksulfatniederschlag in einem Kjeldahl-Kolben in etwa 155 cc Wasser löst, darauf Magnesiumoxyd hinzusetzt und den grössten Theil des Wassers in titrirte Schwefelsäure überdestillirt. Nach dem Erkalten des Destillationskolbens unterwirft man den Inhalt mit einem hinreichenden

1) Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie 6. Aufl., 1875. Bd. III, S. 39.

Ueberschuss von Schwefelsäure dem Kjeldahl'schen Verfahren und bestimmt so den Albumosenstickstoff.

Wie aus der vorstehenden Abhandlung ersichtlich ist, liefern die Fleischextracte bei der Destillation mit Magnesiumoxyd nicht unerhebliche Mengen von Ammoniak und es war deshalb zu erwarten, dass in unserem Albumosen-Niederschlage mit Zinksulfat auch das Ammoniak vorhanden war. Um dies festzustellen, wurden mehrere Zinksulfatniederschläge in Wasser gelöst und die Lösung mit einem Ueberschusse von Magnesiumoxyd destillirt; allein niemals erhielt ich auf diese Weise in dem Destillate Ammoniak. Es musste demnach die das Ammoniak liefernde Substanz noch im Filtrate der Zinksulfatfällung vorhanden sein und in der That liefert dasselbe nach dem Verdünnen mit Wasser bei der Destillation mit einem hinreichenden Ueberschusse von Magnesiumoxyd dieselbe Menge Ammoniak wie das Fleischextract selbst. So wurde zum Beispiel ermittelt für Kemmerich's Fleischextract:

	im Fleischextract direct bestimmt:	im Filtrat der Zinksulfatfällung bestimmt:
Ammoniak-Stickstoff:	0,413 %	0,415 %

Bestätigt sich dieser Befund auch bei den übrigen Fleischextracten, so liegt die Vermuthung nahe, dass das bei der Destillation mit Magnesiumoxyd erhaltene Ammoniak nicht als Ammonsalz in den Extracten vorhanden ist, sondern aus anderen stickstoffhaltigen Verbindungen abgespalten wird.

Bezüglich der Destillation der viel Zinksulfat enthaltenden Lösungen mit Magnesiumoxyd ist wohl zu beachten, dass die Menge des letzteren so gross zu bemessen ist, dass die Flüssigkeit nach beendeter Destillation stark alkalisch reagirt. Setzt man weniger Magnesiumoxyd zu, so setzt sich dieses anscheinend mit dem Zinksulfat zu Magnesiumsulfat und Zinkoxyd um und die Flüssigkeit reagirt neutral. Hierdurch erklärt sich die anfangs beobachtete auffällige Erscheinung, dass weder aus der Zinksulfatfällung noch aus dem Filtrate derselben bei der Destillation mit Magnesiumoxyd Ammoniak erhalten wurde.

Leider mussten die weiteren eingehenden Untersuchungen über die Fällung der Albumosen mit Zinksulfat für einige Zeit abgebrochen werden. Sie werden aber baldmöglichst wieder aufgenommen und wird nach Beendigung derselben eingehend berichtet werden.

Die Bestimmung des Leims in Fleischextracten und Handelspeptonen.

Von

A. Stutzer.

Bei der Untersuchung von Fleischextract und Pepton macht die Bestimmung des Leims, oder richtiger gesagt die Ermittelung des in Form von Leim vorhandenen Stickstoffs, die grösste Schwierigkeit. Auf Seite 377 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift habe ich ein Verfahren angegeben und gestatte mir, anknüpfend daran, die technische Ausführung der analytischen Methode auf Grund neuerer praktischer Erfahrungen genauer mitzutheilen.

Von trocknen und extractförmigen Fabrikaten werden 5—7 *g*, von flüssigen 20—25 *g* in Stanniolschalen abgewogen. Man gibt unter Umrühren mit einem kleinen Glasstabe so viel heisses Wasser hinzu, dass das Extract eben gelöst ist. Ist die Lösung zu dünn geworden, so concentrire man sie durch Eindunsten. Nun wird so viel, durch Absieben von feinem Staub befreiter, vorher ausgeglühter Sand hinzugegeben, dass dieser die Flüssigkeit vollständig aufsaugt. In einem doppelwandigen Wassertrockenschrank wird das Extract vollständig getrocknet, sodann der Sand mit dem Extract in einer Reibschale zerrieben, die Stanniolschale mittelst einer Scheere in schmale Streifen geschnitten und alles in ein Becherglas gebracht. Hier extrahirt man die Substanz viermal hinter einander mit je 100 *cc* absolutem Alkohol, indem man den überstehenden, schwach getrübten Alkohol durch ein Asbestfilter (siehe unten) giesst und dabei von dem Unlöslichen möglichst wenig auf's Filter bringt. Nun richtet man sich einen grösseren Behälter mit Eis her. Wir benutzen hierzu ein kupfernes Wasserbad von 25 *cm* Breite, 50 *cm* Länge, $12^1/_2$ *cm* Höhe und füllen dieses fast vollständig mit zerschlagenem Eis. In einen Kochkolben bringen wir 100 *g* Alkohol, ungefähr 300 *g* Eis und so viel destillirtes kaltes Wasser, dass das Gesammtgewicht dieser Bestandtheile 1 *kg* beträgt. Dieser Kolben wird in dem erwähnten Behälter in's Eis gesetzt und daneben 4 Bechergläser, bezeichnet b, c, d, e. Die Bezeichnung a erhält das Becherglas, welches den mit Alkohol extrahirten Sand nebst eingedunstetem Fleischextract, beziehungsweise Pepton, enthält. In dieses Becherglas, welches ebenfalls in Eis gestellt wird, giessen wir ungefähr 100 *cc* der Alkohol-Eiswassermischung, deren

Temperatur nicht mehr als + 5° C. betragen soll. Der Inhalt des Glases a wird nun 2 Minuten lang mittelst eines Glasstabes gut umgerührt, sodann die über dem Sand befindliche Flüssigkeit in das Becherglas b abgegossen, indem man gleichzeitig ein Stückchen Eis zufügt. In das Glas a bringt man eine neue Portion von dem Alkohol-Eiswasser, rührt, giesst die Flüssigkeit in's Glas c ab und fährt mit dem Extrahiren und Decantiren fort, bis die über dem Sand befindliche Flüssigkeit vollständig farblos ist. In der Regel genügt eine viermalige Extraction. Nun beginnt die Filtration. Da der Leim die Poren der Papierfilter leicht verstopft, verwendet man besser Asbestfilter, und zwar verfahren wir hierbei in folgender Weise:

In einen Trichter von ungefähr 7 *cm* oberem Durchmesser legen wir eine gelochte Porzellanplatte von ungefähr 4 *cm* Durchmesser, bringen langfaserigen Asbest darauf und stellen durch Anfeuchten ein gutes Filter her. Wir gebrauchen drei solcher Asbestfilter. Durch das erste Filter giessen wir die Flüssigkeit des Becherglases a, und zwar zunächst ohne den Bodensatz, bringen dann letzteren ebenfalls auf's Filter und waschen das Unlösliche mit Alkohol-Eiswasser aus. Es empfiehlt sich das Absaugen der Flüssigkeit mit Hülfe einer Bunsen'schen Wasserstrahlpumpe vorzunehmen, indem man den Strahl ganz allmählich verstärkt. Auf das zweite Filter bringt man das Unlösliche aus dem Becherglas c, durch das dritte filtrirt man den Rest der übrigen Flüssigkeiten (d, e). Das Auswaschen wird fortgesetzt bis das Filtrat vollständig farblos ist. Gleichzeitig wird auch das Asbestfilter, welches vorher beim Abgiessen des absoluten Alkohols gebraucht wurde, mit der Alkohol-Eismischung ausgewaschen. Nun bringt man den im Glas a befindlichen Sand, sowie alle Asbestfilter nebst der darauf befindlichen Leimsubstanz in eine Porzellanschale, kocht den Sand und Asbest wiederholt mit Wasser aus, filtrirt, concentrirt die Filtrate durch Eindunsten und benutzt den Rückstand zur Bestimmung des Leim-Stickstoffs.

Hält man sich genau an diese Vorschrift, so macht die Bestimmung gar keine Schwierigkeiten. Die Verwendung von reinem Sand beim Eindunsten des Extractes ist derjenigen von Asbest vorzuziehen, weil letzterer sehr voluminös ist.

Zum Schluss möchte ich mir noch gestatten, auf meine Mittheilungen in diesem Bande der Zeitschrift, Seite 379, zurückzukommen. Ich erwähnte dort, dass der in Alkohol unlösliche Rückstand der Peptone

neben Leim etc. auch geringe Mengen von Albumose zu enthalten pflegt. Von dem dort gefundenen Albumose-Stickstoff ist der nach Abschnitt II ermittelte Stickstoff in Form coagulirbarer Eiweissstoffe selbstverständlich in Abzug zu bringen, weil letztere Substanzen in Alkohol unlöslich sind.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **W. Schranz**.

Auf zwei kleinere neu erschienene Werkchen, welche specielle Anleitungen zu gewissen für den Chemiker wesentlichen Operationen geben, seien die Leser dieser Zeitschrift hingewiesen.

Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetisch ist von D. Djakonow und W. Lermantoff[1]) in einem »Handbuch für Studirende, welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen«, in ausführlicher Weise beschrieben. Man erkennt an allen Punkten, dass, wie dies namentlich durch die Vorbildung des einen der Autoren, des verstorbenen D. Djakonow ermöglicht wurde, die Angaben auf eigener praktischer Erfahrung beruhen.

Die Darstellung ist eine so anschauliche, dass das Buch Allen, die sich die zum Glasblasen erforderliche Fertigkeit aneignen wollen, als Anleitung empfohlen werden kann.

Die Mikrophotographie und die Projection behandelt Dr. R. Neuhauss in dem Heft 8 der Encyklopädie der Photographie[2]) in kurzer, aber das für die praktische Anwendung wirklich Wesentliche enthaltender Weise. Hervorzuheben sind namentlich die Angaben über die Zusammenstellung von mikrophotographischen Apparaten aus einem gewöhnlichen Mikroskop und einer Touristencamera.

Eine Methode zur Bestimmung des wirklichen Gehaltes von Lösungen, welche Niederschläge in Suspension enthalten, hat E. Lenoble[3])

---

[1]) Berlin. Verlag von R. Friedländer & Sohn. 1895.
[2]) Halle a. S. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. 1894.
[3]) Bull. de la Soc. chim. de Paris [3. Série] **11**, 336.

angegeben. Während man in solchen Fällen, in welchen es sich um die Gehaltsbestimmung von Flüssigkeiten, die suspendirte Körper enthalten, bisher meist entweder das Volumen des Niederschlags vernachlässigte, oder dafür eine mehr oder weniger willkürliche und höchstens annähernde Correctur anbrachte, bestimmt der Verfasser das Volumen des suspendirten Körpers und erfährt nach Abzug desselben von dem Gesammtvolumen das wirkliche Volumen der zur Gehaltsbestimmung benutzten Lösung. Zu diesem Zweck bringt er das obere Ende einer Mohr'schen Bürette mit einer Luftpumpe in Verbindung, das untere dagegen mit einem weiteren Rohr, dessen unteres offenes Ende durch Filtrirpapierlagen verschlossen wird. Die Vorrichtung bringt man nun in die zu untersuchende Flüssigkeit, deren Gesammtvolumen (incl. Niederschlag) bekannt ist, saugt und bestimmt in einem genau abgemessenen Volumen der klaren aufsteigenden Lösung deren Gehalt. Das Volumen der filtrirten Lösung betrage $^1/_3$ bis $^1/_2$ des Ganzen.

Die Bürette wird nun innen und aussen mit frisch ausgekochtem Wasser gut abgespült und das Waschwasser sammt Niederschlag in den geaichten Kolben gebracht. Nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt, gut geschüttelt und eine neue Filtration und Bestimmung ausgeführt. Aus beiden Resultaten lässt sich das Volumen des Niederschlags, respective der richtige Gehalt der Lösung, finden.

Um die Methode auch bei einfacher Filtration ohne Anwendung einer Saugvorrichtung anwenden zu können, ist eine dritte Bestimmung, die Feststellung des Volumens des benutzten Filters nothwendig. In diesem Falle bedarf man zweier genau gleich grosser Filter und filtrirt zunächst durch eines derselben ein gewisses Quantum Flüssigkeit ab, in welchem man eine Bestimmung ausführt. Nun bringt man das Filter sammt Inhalt zu dem Rest der Flüssigkeit sammt Niederschlag, spült den Trichter gut ab, füllt auf das alte Volumen auf, schüttelt gut um und filtrirt durch das zweite Filter wieder einen Theil der Lösung, den man zur Ausführung einer zweiten Bestimmung verwendet. Auch das zweite Filter wird in den Hauptmesskolben zurückgebracht und nachdem nochmals unter Einhaltung der gleichen Vorsichtsmaassregeln auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt ist, filtrirt man, diesmal durch ein beliebiges Filter, abermals ein bestimmtes Quantum und benutzt dies zu einer dritten Bestimmung.

Die Berechnung zur ersten Methode ist folgende:

X bedeutet den gesuchten Procentgehalt,
K die Menge der zu bestimmenden Substanz in dem vorhandenen Gesammt-Volumen,
V Volumen von Lösung und Niederschlag,
S « der Lösung,
P « des Niederschlags,
L « der zur ersten Analyse benutzten Lösung,
A erstes Resultat in Procenten der abfiltrirten Lösung,
B zweites Resultat in Procenten des zweiten Filtrates.

Wir haben dann:

$$V = S + P; \text{ ferner } \frac{A \times S}{100} = K \text{ und } S = \frac{100\,K}{A}.$$

Nach Entnahme des Volumens L bleibt im Kolben:

$$K - \frac{K\,L}{S} \text{ der zu bestimmenden Substanz oder } \frac{K}{S}(S - L).$$

Demnach ist

$$\frac{B \times S}{100} = \frac{K}{S}(S - L)$$

und ersetzen wir S durch seinen oben abgeleiteten Werth, so ist:

$$\frac{B\,100^2 K^2}{A^2} = 100\,K\left(\frac{100\,K}{A} - L\right)$$

woraus sich ergibt:

$$B\,100\,K = 100\,K\,A - A^2 L,$$

daraus folgt:

$$K = \frac{A^2 L}{100\,(A - B)} \text{ und } X = \frac{A^2 L}{V\,(A - B)}.$$

Die Formel ist besonders bei der Saccharimetrie von Vortheil, da man hier zur vollständigen Entfärbung einen erheblichen Niederschlag erzeugt. A und B bedeuten in diesem Falle die abgelesenen Polarimetergrade, falls man das Normalgewicht angewandt hat.

Nach der zweiten Methode erhält man, wie oben angegeben, drei Resultate und die Rechnung wird dann folgendermaassen, wobei die alten Bezeichnungen bleiben und folgende noch hinzuzufügen sind:

F Volumen des Filters,
L′ « der zweiten Lösung und
C drittes Resultat in Procenten oder Graden

$$V = S + P, \quad \frac{A \times S}{100} = K \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

Nach der ersten Analyse bleibt in der Mischung:

$$K - \frac{K L}{S} \text{ oder } \frac{K}{S}(S - L) \text{ Substanz,}$$

und das Volumen ist

$$V = S' + P + F,$$

es ist das Volumen um dasjenige des Filters kleiner geworden, demnach ist

$$\frac{B \times S'}{100} = \frac{K}{S}(S - L). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Man entnimmt nun L' und es bleibt:

$$\frac{K}{S}(S - L) - \frac{K(S - L) L'}{S S'} \text{ Substanz oder}$$

$$\frac{K(S - L)(S' - L')}{S S'} \text{ und da nun}$$

$$V = S'' + P + 2F, \text{ so ist}$$

$$\frac{C \times S''}{100} = \frac{K(S - L)(S' - L')}{S S'}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Vergleicht man die drei Gesammtvolumina, so hat man:

$$V = S + P$$
$$V = S' + P + F$$
$$V = S'' + P + 2F,$$

woraus folgt:

$$S + P = S' + P + F, \quad F = S - S'$$
$$S' + P + F = S'' + P + 2F, \quad F = S' - S''$$
$$S - S' = S' - S''.$$

Ersetzt man in dieser Gleichung die Werthe S, S' und S'' durch die nach (1), (2) und (3) gefundenen Werthe, so haben wir:

$$S = \frac{100 K}{A},$$

$$S' = \frac{100 K - A L}{B},$$

$$S'' = \frac{100 K - A L - B L'}{C}$$

$$\frac{100 K}{A} - \frac{100 K - A L}{B} = \frac{100 K - A L}{B} - \frac{100 K - AL - BL'}{C}$$

$$K = \frac{A}{100}\left(\frac{A B L + B^2 L' - 2 A C L}{B C + A B - 2 A C'}\right).$$

Man kann sehr leicht so arbeiten, dass $L' = L$ wird, wodurch sich die Formel folgendermaassen gestaltet:

$$K = \frac{A\,L}{100}\left(\frac{B(A+B) - 2AC}{B(A+C) - 2AC}\right),$$

$$X = \frac{A\,L}{V}\left(\frac{B(A+B) - 2AC}{B(A+C) - 2AC}\right).$$

Sind Apparate zur Herstellung eines Vacuums vorhanden, so kann man die zweite Methode auch dahin abändern, dass man das Volumen des Filters direct misst. Hierzu füllt man eine Mohr'sche Bürette mit ausgekochtem Wasser, evacuirt und liest nach Herstellung des gewöhnlichen Druckes das Volumen V ab. Nach dieser Operation bringt man das Filter in die Bürette, so dass dieses vollkommen unter Wasser ist, man evacuirt, um die an dem Filter anhaftende Luft zu entfernen und liest nach Herstellung des gewöhnlichen Druckes das Volumen V^1 ab. Durch Abzug des ersten vom zweiten Volumen erhält man dann dasjenige des Filters, die Gleichung erhält dann folgende Form:

$$V = S + P, \qquad \frac{A \times S}{100} = K$$

$$V = S' + P + F, \qquad \frac{B \times S'}{100} = \frac{K(S-L)}{S}$$

$$\frac{100\,K}{A} = \frac{100\,K - A\,L}{B} + F$$

$$K = \frac{A}{100}\left(\frac{AL - BF}{A - B}\right)$$

$$X = \frac{A}{V}\left(\frac{AL - BF}{A - B}\right).$$

Beiträge zur Maassanalyse hat B. Reinitzer[1]) geliefert. Der Verfasser gibt in seiner Publikation zunächst einen Vergleich verschiedener Indicatoren in Bezug auf Anwendbarkeit und Schärfe des Umschlages. Vor allen Indicatoren gibt er Lackmus den Vorzug, da dieser einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig sei und, was Empfindlichkeit anbetrifft, sogar dem Phenolphtaleïn gleichkomme, Methylorange aber ungefähr um das Achtfache übertreffe, dabei kann man Lackmus auch bei Gas- und Lampenlicht anwenden und bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, während im letzten Falle zum Beispiel Phenolphtaleïn versagt.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 547, 573 u. 643.

Die Erzielung richtiger Resultate unter Anwendung von Lackmustinctur hängt nach den Erfahrungen Reinitzer's von der Berücksichtigung folgender Punkte ab: Die Lackmustinctur muss richtig bereitet sein. Hierbei ist auf den hohen Gehalt des Farbstoffes an Carbonaten zu achten und man verfährt deshalb am besten so, dass man den wässerigen Auszug zum Sieden erhitzt und dann tropfenweise Salzsäure zufügt. Die Lösung darf auch nach 7—8 Minuten langem Kochen nicht wieder blau werden, wie dies geschieht, wenn man die Neutralisation in der Kälte vornimmt. Nach dem Erkalten wird ein gleiches Volumen starken Alkohols zugesetzt. Die Lackmuslösung hebt man zweckmässig in einem weiten Glas mit Stopfen auf, in dessen Bohrung ein Rohr eingesetzt ist, das einen Wattepfropfen enthält.

Bei Titrationen mit Lackmusfarbstoff ist ferner die Lösung 7 bis 10 Minuten lang zu kochen, stark abzukühlen und dann zu Ende zu titriren, dabei richtet man es zweckmässig so ein, dass die noch zuzusetzende Alkalimenge nur eine kleine ist, da man sonst wieder die den Farbenwechsel stark beeinflussende Kohlensäure in die Flüssigkeit bekommt. Bei den Stellungen von Lauge gegen Säure sind die gleichen Bedingungen einzuhalten, auch die Anwendung von Kalk- oder Barytlauge entbindet nicht von dieser Vorsicht, da diese Lösungen wie Reinitzer gezeigt hat, kleine Mengen Carbonat gelöst enthalten.

Im Weiteren wendet sich der Verfasser gegen das von Lunge vorgeschlagene Methylorange und theilt Versuche mit, aus denen sich ergibt, dass seine Empfindlichkeit (in noch höherem Maasse als sich dies auch zum Beispiel nach den Versuchen von Thomson[1]) annehmen lässt) hinter der des Lackmus zurücksteht. Hinsichtlich dieser Einzelheiten müssen wir auf das Original verweisen.

Zur Darstellung reinen Natriumcarbonats als Urmaass für Säure- und Alkalimessung nach der in R. Fresenius' quant. Analyse 6. Aufl., 2. Bd., S. 251 angegebenen Methode bemerkt Reinitzer, dass das zur Darstellung von Natriumcarbonat benutzte Bicarbonat in neuerer Zeit ausser Chloriden und Sulfaten auch unlösliche Verbindungen (Eisenoxyd, feine Holzfasern etc.) enthält. Aus diesem Grunde schlägt der Verfasser vor, folgendermaassen zu verfahren:

250 cc Wasser werden auf 80° C. erwärmt und unter Umrühren (in einem Becherglas aus Jenaer Grätheglas) gepulvertes Bicarbonat ein-

---

1) Diese Zeitschrift **24**, 222 u. **27**, 47.

getragen, bis von diesem nichts mehr gelöst wird. Die Lösung erfolgt unter starker Kohlensäureentwickelung und unter Bildung eines Salzes, das aus 1 Mol. Na_2CO_3 und 1 Mol. $NaHCO_3$ besteht. Man filtrirt durch ein in einem Heisswassertrichter befindliches Faltenfilter und kühlt das Filtrat auf 10—15° C. ab. Das Salz scheidet sich in grobkrystallinischer Form ab, es enthält ein Gemenge von Bicarbonat mit künstlicher Trona ($Na_2CO_3 + NaHCO_3 + 2 H_2O$). Man trennt das Salz von der Mutterlauge, die neben viel Trona die kleinen Mengen löslicher Verunreinigungen des Bicarbonats enthält, durch Absaugen und Waschen mit destillirtem Wasser. Wegen der grobkrystallinischen Beschaffenheit des Salzes ist die Anwendung eines Papierfilters entbehrlich und kann man sich sehr gut eines Bunsen'schen Platinconus ohne Filter bedienen. Die Entwässerung des Salzes geschieht in Platinschalen durch Erhitzen auf kaum sichtbare Rothgluth. Vor dem Gebrauch ist jedoch ein weiteres Erhitzen nothwendig, und zwar nach des Verfassers Erfahrungen derart, dass das Salz an dem Boden und den Wänden mittelst Löffels festgedrückt wird und so eine gleichmässige Schicht bildet, die von der Wärme gleichmässig durchzogen wird.

Bei der Wahl der Säuren gibt Reinitzer der Salzsäure aus verschiedenen Gründen den Vorzug. Salzsäure besitzt gleich der Salpetersäure die höchste Avidität (Neutralisationsbestreben) und ist in dieser Hinsicht als eine doppelt so starke Säure wie Schwefelsäure anzusehen. Sie gibt deshalb einen viel schärferen Umschlag bei Anwendung von Lackmus, und endlich kann man Salzsäure auch bei den Carbonaten der alkalischen Erden leicht verwenden. Was ferner die von vielen Chemikern angenommene Verflüchtigung betrifft, so kann man nach den Erfahrungen des Verfassers, wenn man eine Flüssigkeitsmenge von 300 *cc* nimmt, ohne Gefahr lange Zeit und bis zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure ohne Verlust an Säure kochen. Eine Kühlung ist, wenn man mit Soda und Säure allein gearbeitet, nicht unbedingt nöthig, wohl aber, wenn man mit Ammoniak enthaltenden Flüssigkeiten gearbeitet hat.[1])

---

[1]) Ich hatte Gelegenheit, die gleichen Erfahrungen zu machen und werden bei genauen Stickstoff-, respective Ammoniakbestimmungen die Destillate vor dem Titriren stets gekocht, stark abgekühlt und dann mit Lauge zu Ende titrirt. Der Umschlag ist dann sogar bei $^1/_{10}$ Normal-Flüssigkeit ein äusserst scharfer. W. S.

Die Ablesung mittelst Erdmann'schen Schwimmers verwirft Reinitzer und bewirkt dieselbe in der Art, dass er die Bürette mit zwei Fingern am oberen Ende frei schwebend gegen einen entfernten, hell beleuchteten Hintergrund, mit der untersten Flüssigkeitsgrenze in gleicher Höhe mit dem geradeaus blickenden Auge hält und die geschlossenen Finger der anderen freien Hand dicht hinter der Bürette gegen die untere sichelförmige Flüssigkeitsgrenze bewegt, bis diese ganz scharf begrenzt erscheint.

Reinitzer empfiehlt weiter Chlorammonium als Urmaass für Säure-, Alkali- und Chlormessung. Dieser Körper soll in sehr reinem Zustande im Handel vorkommen und ist nach des Verfassers Ansicht nur mit Schwefelammonium und durch einen Verflüchtigungsversuch zu prüfen.[1]) Von dem krystallisirten Product wählt der Verfasser die inneren Theile eines Stückes und hebt sie in einem Wägeglas auf. nöthigenfalls ist das Salz bei 120° zu trocknen.

Zur Titerstellung wird ein äusserst einfacher Apparat benutzt, der aber vollkommen genügen soll. Er besteht aus einem gewöhnlichen 300 *cc* fassenden Messkolben mit starkem Boden und einfach durchbohrtem Gummistopfen, in den ein innen 6 *mm* weites, zuerst schräg aufwärts, dann abwärts gebogenes Glasrohr eingesetzt ist. Letzteres mündet in einen 800 *cc* fassenden Kolben, der mit Säure und Wasser beschickt ist. In den Entwicklungskolben bringt man etwa 2,6 *g* Chlorammonium, füllt etwa zur Hälfte mit Wasser, setzt ein 10 *g* schweres Stück Kalihydrat zu und destillirt nach dessen Lösung über. Das ausgekochte Destillat wird nach gutem Abkühlen mit Normalalkali fertig titrirt. Hierbei erwähnt der Verfasser die bekannte Thatsache, dass man kein vollkommenes Blau, sondern ein Violett erhält. Dieser Umstand wird durch die Gegenwart der Ammonsalze bedingt; man kann sich dies leicht durch Zusatz von Chlorammoniumlösung zu einer rein blauen Lackmuslösung veranschaulichen.

Die Reinitzer'sche Art der Ammoniakbestimmung eignet sich ausser zu dem genannten Zweck auch für die Untersuchung von Düngemitteln, Gaswasser, schwefelsaurem Ammon etc. Auch zur Stellung der Normalalkalilösungen lässt sie sich anwenden, indem eine genau abgewogene Menge Chlorammonium mit einer gemessenen, im Ueberschuss

---

[1]) Eventuell dürfte sich doch auch eine Prüfung auf Schwefelsäure empfehlen. (W. F. und W. S.)

zugefügten Menge Normalalkali durch Kochen zerlegt und der Ueberschuss zurücktitrirt wird.

Die Untersuchungen werden am besten in Kolben aus Jenaer Gerätheglas ausgeführt, da, wie sich auch bei den Versuchen des Verfassers gezeigt hat, dieses Glas fast kaum durch Wasser, Säuren oder Alkali angegriffen wird und ausserdem die bekannte grosse Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel besitzt.

Die Arbeit Reinitzer's hat eine Erwiderung von G. Lunge[1]) veranlasst, die sich hauptsächlich gegen die von Reinitzer gemachten Einwendungen bezüglich der Benutzung von Methylorange richtet. Lunge hat in Gemeinschaft mit seinen Assistenten sowie auch durch seine Schüler die von Reinitzer gemachten Versuche wiederholt. Dieselben bestätigen viele Angaben des Letzteren, zeigen aber auch manche Differenzen zwischen den erzielten Resultaten. Die Empfindlichkeit des Lackmusfarbstoffes gegenüber Methylorange ist zum Beispiel von Lunge lange nicht so gross und in manchen Fällen sogar verschwindend klein gefunden worden. Ferner sollen nach Lunge's Angaben auch Titrationen bei künstlichem Licht mit Methylorange möglich sein, obgleich allerdings hierzu eine grössere Uebung erforderlich ist. Der Verfasser betont auch hier wieder, dass bei der Anwendung von Methylorange die zu benutzende Menge des Indicators eine nur sehr kleine sein soll, da grössere Mengen den Umschlag weniger scharf machen.

Wie oben gesagt, verwirft Reinitzer die Anwendung des Erdmann'schen Schwimmers und beschreibt eine besondere Ablesungsart, Lunge empfiehlt dagegen gerade den Kugelschwimmer, insbesondere den von Rey[2]) construirten Doppelkugelschwimmer.

Auf die von Lunge angestellten Versuche können wir gleichfalls nicht näher eingehen sondern verweisen auf die Originalarbeit.

Einen neuen Apparat zur Gewichtsbestimmung von Gasen, der die Bezeichnung »Gasbaroskop« führt, beschreibt G. Bodländer.[3]) Die Vorrichtung unterscheidet sich von den bekannten Apparaten im Wesentlichen dadurch, dass nicht, wie dies sonst geschieht, das Volumen der Gase abgelesen wird, sondern der durch dieselben ausgeübte Druck,

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 733.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 306.
[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 425.

wenn sie auf ein constantes Volumen gebracht werden. Durch Multiplication des Druckes mit 0,223851 erhält man daraus das auf 0° und Normaldruck reducirte Gas, durch Multiplication mit dem Moleculargewicht des betreffenden Gases direct das Gewicht in Milligrammen.

Das bei t^0 und b_0 *mm* Druck gemessene Volumen V ergibt bekanntlich das reducirte Volumen V_0 nach der Gleichung

$$V_0 = \frac{V \cdot b_0 \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}.$$

Da ein reducirtes Cubikcentimeter eines beliebigen Gases vom Moleculargewicht M das Gewicht 0,0446725 M *mg* besitzt, so ist das Gewicht G der V-Cubikcentimeter des Gases

$$G = \frac{V \cdot b_0 \cdot 273 \cdot 0{,}0446725\ M}{760 \cdot (273 + t)}\ mg.$$

Der Druck des Gases b, der bei der Temperatur t abgelesen wird, muss wegen der Wärmeausdehnung des Quecksilbers und des Maassstabes für genaue Messungen auf 0° reducirt werden, und zwar, wenn der Maassstab aus Messing besteht, nach der Formel

$$b_0 = \frac{b}{1 + 0{,}0001614\ t}.$$

Das Gewicht G erhält man daher aus b nach folgender Gleichung:

$$G = \frac{V \cdot b \cdot 273 \cdot 0{,}0446725 \cdot M}{(1 + 0{,}0001614\ t) \cdot 760 \cdot (273 + t)}\ mg. \quad . \quad . \quad (1)$$

Wählt man V für alle Messungen so, dass

$$V = \frac{760 \cdot (1 + 0{,}0001614 \cdot t) \cdot (273 + t)}{273 \cdot 0{,}0446725 \cdot 100}\ cc, \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

so reducirt sich (1) auf die einfache Form

$$G = \frac{b \cdot M}{100}\ mg. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

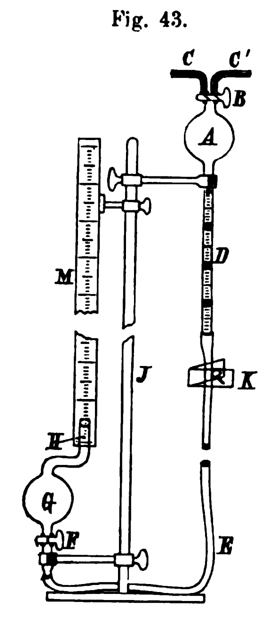
Die in Gleichung (2) angegebene Zahl 0,0446725 ist das halbe Gewicht von 1 *cc* Wasserstoff nicht genau, sie ist aus der genauesten Bestimmung des Gewichtes von 1 *l* Sauerstoff durch Division der von Rayleigh[1]) gefundenen Zahl 1,42952 durch 32 erhalten. Bei allen Berechnungen von Gewichtsmengen aus Druckdifferenzen sind also die Atomgewichte zu benutzen, für welche O = 16 als Grundlage gewählt ist.

---

1) Chem. News **67**, 183, 198, 211; Chem. Centralblatt 1892, S. 1058.

Der Apparat ist in Fig. 43 abgebildet. Das etwas über 1 *m* hohe Stativ J trägt in einer Klemme das Gefäss A mit dem Hahn B und den Capillaren C und C'. Der untere engere Theil D von A besitzt eine Eintheilung mit den Zahlen von 0 bis 30 und der Raum zwischen zwei Haupttheilstrichen ist in 5 Unterabtheilungen zerlegt. Vom Hahnschlüssel bis zum Theilstrich 0 fasst das Gefäss bei 0° das durch Gleichung (2) für t = 0 ermittelte Volumen, bis zum Theilstrich 1 bei 1° das für t = 1 berechnete Volumen und so fort. Da die Calibrirung des Gefässes bei 15° erfolgt, so ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass das Volumen für A bei dieser Temperatur ein anderes ist als bei den zwischen 0 und 30° gelegenen Temperaturen, bei welchen die Messungen vorgenommen werden. Das bei der Calibrirung festzusetzende Volumen ist das 1,0003876 : (1 + 0,0000258 t)-fache dessen, welches bei der Temperatur t bestehen soll, und deshalb kommt für die Calibrirung oder eventuelle Controle derselben folgende Formel in Betracht:

Fig. 43.



$$V_{15} = \frac{1,0003876 \,.\, 760 \,.\, (1 + 0,0001614\,t) \,.\, (273 + t)}{(1 + 0,00002584\,t) \,.\, 273 \,.\, 0,0446725 \,.\, 100}\, cc.$$

Es beträgt V_{15} für 0, 10, 15, 20 und 30° zum Beispiel 170,19; 176,66; 179,90; 183,15 und 189,66 *cc*.

D steht durch Schlauch E mit dem Gefäss G in Verbindung. Letzteres ist etwas grösser als A und besitzt den Hahn F und den cylindrischen Theil H. Durch die Klemme kann G dicht vor dem Maassstab M auf- und niederbewegt werden.

Durch Heben von G und Oeffnen des Hahnes B wird A mit Quecksilber gefüllt, dann lässt man durch Umstellen des Hahnes und Senken von G das Gas eintreten. Die Verbindung mit C und C' wird nun unterbrochen und das eingeschlossene Gasvolumen bis auf den der herrschenden Temperatur entsprechenden Scalentheil durch Senken von G eingestellt. Man stellt das Quecksilber zweckmässig so ein, dass die Kuppe desselben in D etwas unter dem Scalentheil der entsprechenden Temperatur steht. Durch Drehen der an der Klemme K befindlichen

Schraube wird nun die Feineinstellung bewirkt. Dieselbe ist auf $^1/_{10}$ *mm* genau, mittelst Kathetometer oder Fernrohr mit Noniusvorrichtung lassen sich jedoch noch genauere Ablesungen erreichen.

Um den wirklichen Druck des Gases zu erfahren, ist eine zweite Ablesung nöthig. Durch Heben von G und Oeffnen des Hahnes B entfernt man das Gas aus dem Apparat, schliesst B und senkt nun G so weit, dass die Quecksilberkuppe in D wieder auf dem gleichen Scalentheile steht wie bei der ersten Ablesung. Aus der Differenz zwischen den beiden Ablesungen erfährt man direct den Druck des zu bestimmenden Gases und demnach die Milligrammmolecüle.

Hat man ein Gemenge von Gasen, so verbindet man den Apparat mit Orsat'schen Absorptionsröhren oder mit einer Hempel'schen Pipette und operirt, wie dies auch beim Lunge'schen Gasvolumeter vorgeschrieben ist.

Während der Messungen dürfen A und M nicht verstellt werden; auch darf keine zu lange Zeit zwischen den beiden Ablesungen liegen, da man bei Druckschwankungen zu keinen richtigen Resultaten gelangt.

Hat man feuchte Gase gemessen, so ist bei der zweiten Einstellung auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen und man bringt, um Correcturen zu vermeiden, einige Tropfen Wasser in A. Es kommt ferner häufig vor, dass bei der Ueberführung eines Gases, wenn dieses über Wasser gestanden, letzteres theilweise in A eindringt. In solchen Fällen stellt man bei beiden Einstellungen so ein, dass der untere Meniscus an dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Theilstrich steht.

Als Hülfsinstrument hat man nur ein Thermometer nöthig, ein Barometer ist unnöthig und es fallen deshalb auch alle Ablesungsfehler mit demselben weg.

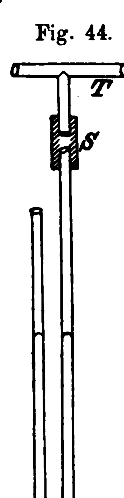
Am zweckmässigsten ist beim Arbeiten mit dem Gasbaroskop die Entwicklung des Gases in einem besonderen Gefässe vorzunehmen und dann das Gas in das Baroskop überzuführen, genau wie beim Gasvolumeter.

Das Gasbaroskop eignet sich wie das Gasvolumeter zur Untersuchung aller für das letztere angegebenen Substanzen wie Nitrat, Nitrit, Nitroglycerin, Carbonate, Chlorkalk, Braunstein, Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd etc.

Beim Arbeiten mit Anhängefläschchen ist dafür Sorge zu tragen, dass dasselbe beim Ablesen wieder unter atmosphärischem Druck steht. Man schaltet zu diesem Zweck zwischen Gasbaroskop und Anhänge-

fläschchen mittelst T-Rohrs ein mit Quecksilber oder Wasser beschicktes Manometer (Fig. 44) ein. Während der Entwicklung kann man, damit kein Gas durch das Manometer entweicht, bei S den Schlauch abklemmen und erst nach ungefährer Gleichstellung des Niveaus in A und G für die genaue Gleichstellung den Quetschhahn lüften. Darauf schliesst man den Hahn des Gasbaroskops, stellt G so ein, dass das Quecksilber in D bei der der Temperatur entsprechenden Marke steht, liest ab, entfernt das Gas aus A und nimmt die zweite Einstellung auf's Vacuum vor. Hat man Calciumcarbonat untersucht, so entspricht 1 *mm* Druck 1 *mg* Carbonat, da dessen Moleculargewicht 100 beträgt. Hat man Braunstein untersucht, so entspricht, da 1 Mol. MnO_2 mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd 1 Mol. Sauerstoff entwickelt, 1 *mm* Druck 0,87 *mg* MnO_2.

Fig. 44.



Bei Carbonaten ist für die Absorption der Kohlensäure eine Correctur anzubringen oder, wenn man diese umgehen will, durch Luftverdünnung Erwärmung und Durchleiten eines indifferenten Gases die Kohlensäure aus dem Lösungsmittel zu entfernen, das Ganze zu messen und nach Absorption der Kohlensäure durch Natronlauge eine zweite Messung vorzunehmen.

Ueber die Anwendung von Asbest, respective Chrysotil, zu analytischen Zwecken, speciell zur Untersuchung von Milch, Butter, Käse, Seife etc. hat Thomas Macfarlane[1]) interessante Mittheilungen gemacht, von denen wir hier nur die wichtigsten herausgreifen können.

Der Verfasser wendet Glasgefässe mit einer unteren engen und einer oberen weiten Oeffnung an, in welche er, unter Umständen nachdem die untere Oeffnung mit einem Stück Platindrahtnetz bedeckt ist, den Chrysotil in loser Weise oder in Form von Schichten einfüllt. Die so vorbereiteten Gefässe werden gewogen und mit der Substanz in der Weise beschickt, dass man Flüssigkeiten wie Milch, Bier, Spirituosen etc. einfach in bekannter Menge einfliessen lässt (Syrupe etc. müssen vorher mit Wasser verdünnt werden), so dass sie von den Fasern absorbirt werden, jedoch nur in solchen Mengen, dass unten nichts ausläuft. Fette werden einfach unter die oberste Lage Chrysotil gebracht und feste

[1]) The Analyst **18**, 73.

Körper wie Käse, Kaffee etc. schichtenweise mit den Chrysotillagen abwechselnd eingefüllt und mit Chrysotil überdeckt.

Durch Erhitzen, wobei Fette schmelzen und dann aufgesogen werden. lässt sich zunächst das Wasser bestimmen, wobei die feine Vertheilung namentlich bei Fetten sehr günstig wirkt.

Hierauf lassen sich sehr bequem verschiedene Extractionsmittel hinter einander anwenden und die dadurch ausgezogenen Substanzen entweder in der ablaufenden Flüssigkeit oder aus dem Gewichtsverlust bestimmen. Im letzteren Falle kann man unter Umständen die Extraction so vornehmen, dass man eine Reihe gleichzeitig beschickter Gefässe in einen weiten, unten eingeschnürten und tubulirten Glascylinder (Trockenthurm) über einander stellt, den Cylinder ganz mit Extractionsmittel füllt, dieses nach einiger Einwirkung am unteren Tubulus ablässt, dies noch ein oder zweimal wiederholt und dann von oben her durch das oberste Gefäss auswäscht.

Hinsichtlich der Fette ergibt sich beim Trocknen in dieser Weise, nachdem das Wasser entwichen ist, eine Zunahme, welche bei verschiedenen Fetten verschieden gross ist und deren Betrag für einzelne Fette charakteristisch ist. So soll z. B. ein erheblicher Unterschied dieser Zunahme zwischen reinen und mit Baumwollsamenöl gemischten Schweineschmalzen bestehen.

Ueber die Beziehung hochgradiger Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas 59 III (Borosilicatglas) auf das Luftthermometer zwischen 300 und 500° hat A. Mahlke[1]) sehr interessante Versuche angestellt und diese, sowie die daraus gewonnenen Resultate in einem längeren Aufsatz mitgetheilt. Da ein kürzerer Auszug nicht möglich ist, so verweisen wir auf das Original.

Das Gleiche gilt von einer Arbeit von Fr. Grützmacher[2]) über die Reduction der Angaben von Thermometern aus Jenaer Glas 59^{III} und 122^{III}, sowie aus Resistenzglas von Greiner und Friedrichs auf das Luftthermometer.

Ein neues Barometer für Laboratorien beschreibt L. Maquenne[3]) Dasselbe ist von A. Hémot construirt. Der offene Schenkel ist wesentlich weiter als der geschlossene, die Eintheilung längs des letzteren ist so

---

1) Annalen d. Physik u. Chemie [N. F.] **54**, 965.

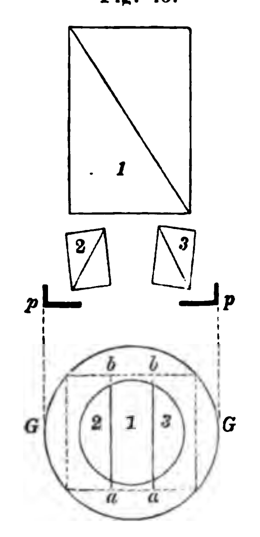
2) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **15**, 250.

3) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. Série] **11**, 447.

gewählt, dass die Schwankungen des Niveaus im offenen Schenkel mit berücksichtigt sind, so dass man direct den atmosphärischen Druck ablesen kann und eine Einstellung auf das untere Quecksilberniveau des Bassins unnöthig ist. Einen weiteren Vortheil besitzt das Instrument ferner darin, dass es noch mit einem Thermometerrohr versehen ist, an welchem man diejenige Zahl ablesen kann, welche von dem beobachteten Druck abzuziehen ist, um die Reduction auf 0 ° C. zu bewirken.

Der an diesem Thermometerrohr abgelesene Werth gilt genau nur für einen mittleren Druck von 750 *mm*, die Abweichungen für andere Drucke sind nach Angaben des Verfassers jedoch so gering, dass sie nicht in Betracht kommen.

Fig. 45.



Eine Verbesserung an Halbschattenapparaten hat F. Lippich[1]) eingeführt. Sie besteht in der Verwendung zweier symmetrisch angeordneter Halbprismen, während gewöhnlich nur ein solches angewandt wird. Fig. 45 zeigt die Anordnung, wobei 1 das grosse um die Rohraxe behufs Aenderung der Beschattung drehbare Prisma andeutet, während 2 und 3 die beiden Halbprismen sind, von denen das eine festsitzt, das andere ebenfalls um die Rohraxe gedreht werden kann, p p ist das vorgesetzte Diaphragma; 1 2 3 zusammen bilden den Halbschattenpolarisator. G G zeigt das Gesichtsfeld, wie es durch das Fernrohr gesehen wird, es unterscheidet sich von dem der gewöhnlichen Halbschattenapparate dadurch, dass hier drei Felder (anstatt sonst zwei) mit einander zu vergleichen sind, indem man auf gleiche Helligkeit des Mittelfeldes mit beiden Seitenfeldern einzustellen hat. Die Genauigkeit des Ablesens wird hierdurch wesentlich gesteigert.

Ein neues Spectralphotometer hat A. König[2]) beschrieben. Zwischen dem Collimatorrohr, das zwei übereinander liegende verticale, stets gleich breite Spalten besitzt, und dem Ocularrohre ist ein Flintglasprisma eingeschaltet und ferner nach dem Ocular zu ein Zwillings-

[1]) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **14**, 326.
[2]) Annalen d. Physik u. Chemie [N. F.] **53**, 785.

prisma, das heisst eine Combination zweier flacher, mit den dicken Enden aneinander stossender Prismen (wie sie zum Beispiel bei dem Fresnel'schen Interferenzversuch benutzt werden), nach dem Collimator zu ein sogenanntes Rochon'sches Prisma. Es entstehen vermöge dieser Anordnung 8 in einer Ebene befindliche Spectren, von denen 3 mal je 2 aufeinander fallen und von denen je zwei senkrecht zu einander polarisirt sind. In der Ebene, in welcher die Spectren auftreten, befindet sich ein Diaphragma, welches an der Stelle, wo zwei senkrecht zu einander polarisirte Spectren aufeinander fallen einen Spalt besitzt, durch den also eine bestimmte Farbe aus beiden Prismen ausgeschnitten wird. Sieht man durch den Spalt gegen das Zwillingsprisma, so leuchtet dessen ganze Fläche in spectralem Lichte und man erblickt die obere Hälfte des Gesichtsfeldes durch Licht des einen, die untere durch Licht des anderen Spectrums beleuchtet. Durch Drehung des Fernrohres kann man durch den Spalt eine andere Farbe der beiden Spectren sehen, so dass man die Beobachtung für jede Farbe ausführen kann. Hat man nur eine Lichtquelle für beide Spalten, oder lässt man zwei gleich helle Lichtquellen auf je einen der Spalten wirken, so tritt in Folge von Reflexion im Innern des Apparates ein kleiner Verlust ein und die beiden Halbkreise sind nicht gleich stark beleuchtet Schaltet man nun zwischen Fernrohr und den Spalt in dem Diaphragma, auf das die Spectren fallen, ein Nicol'sches Prisma, so kann man durch Drehung desselben gleiche Helligkeit beider Gesichtsfelder herbeiführen. Sind die Lichtquellen, die durch je einen der beiden Spalten ihr Licht in den Apparat schicken, von verschiedener Intensität, so wird man bei einer anderen Drehung des Nicoll'schen Prismas gleiche Helligkeit haben. Aus dem Drehungswinkel lässt sich nun das Verhältniss der Helligkeiten ableiten.

Ueber eine Neuerung an Wagen der Firma J. Nemetz berichtet B. Pensky[1]). Dieselbe besteht in einer Vorrichtung zum Auflegen grösserer Gewichtsstücke bis zu 99 *g* bei geschlossenem Wagekasten. Die Gewichte haben ringförmige Gestalt, werden auf eine entsprechend gearbeitete Schale durch Drehung eines bezifferten Knopfes abgesetzt, und zwar so, dass nach einander die Ringe à 10 *g* aufgelegt werden und durch Drehen des Knopfes auf 5 das 50 Grammgewicht

[1]) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **14**, 325; vergl. hierzu diese Zeitschrift **32**, 576.

aufgelegt wird und gleichzeitig die Ringe zu 10 *g* abgehoben werden. Bei weiterer Drehung werden diese wieder aufgelegt und man hat dann 50, 60, 70, 80 und 90 *g*. Für die 4 Zulegegewichte von je 1 *g* und eines von 5 *g* (Scheiben) dient ein ähnliches System, das heisst es werden diese durch Drehen eines zweiten Knopfes durch Vermittlung von 4 Elfenbeinstiften, auf denen sie ruhen, an bestimmten Plätzen der obersten Schalenplatte abgesetzt, und zwar in derselben Reihenfolge wie die Zehnerringe. Die Gewichte können an der Stellung der Knöpfe direct abgelesen werden, was von erheblicher Wichtigkeit ist, im Uebrigen muss das Auflegen der Gewichte jedoch mit grösster Vorsicht gehandhabt werden, da es bei ausgelöster Wage geschehen muss.

Ein einfaches Viscosimeter beschreibt M. Wendriner[1]). Dasselbe soll das Engler'sche Instrument ersetzen und Anwendung in Fabriks- und Hüttenlaboratorien finden. Der Apparat lässt sich aus Apparaturstücken des Laboratoriums zusammensetzen und besteht aus einer Vollpipette, die sich in einem Wassermantel befindet und durch Stopfen festgehalten wird. Ein höher stehendes Gefäss, dessen Inhalt durch einen Bunsenbrenner auf erhöhte Temperatur gebracht werden kann, soll dem Wassermantel Wasser von der gewünschten Temperatur zuführen. Der obere Stopfen des Mantels trägt ein Thermometer und ein Abflussrohr für Wasser, ausserdem geht das obere Ende der Vollpipette noch hindurch. Durch Verbinden des Endes der letzteren mit der Luftpumpe kann sie mit dem Schmiermittel gefüllt werden.

Gegen die beschriebene Vorrichtung wendet sich Rich. Kissling[2]) in einem Aufsatz, in welchem er darauf aufmerksam macht, dass die Einrichtung nichts Neues biete und ausserdem den Uebelstand habe, dass die Ausflussspitze nicht von dem Wärmemantel umgeben ist[3]). Kissling

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 545.

2) Daselbst 1894, S. 642.

3) Das Instrument von Wendriner leidet ferner vor allem an dem wesentlichen Uebelstand, dass die Abmessungen der einzelnen Theile desselben nicht fixirt sind, dass also zum Beispiel zwei verschiedene Apparate verschieden weite Ausfluss-Oeffnungen haben. Es ist demnach nur möglich, die Resultate unter einander zu vergleichen, die mit einem bestimmten Exemplar des Instrumentes erhalten wurden. Einheitliche Ergebnisse sind bei Anwendung verschiedener Apparate eben so wenig zu erwarten, wie eine bestimmte Beziehung der Ergebnisse zu den mit dem Engler'schen Apparate erhaltenen. Das Instrument kann auch aus diesem Grunde unmöglich als geeignet angesehen werden, das Engler'sche zu ersetzen. W. F. und W. S.

weist die Angaben Wendriners, dass der Engler'sche Apparat umständlich zu handhaben und schwer zu reinigen sei, als unbegründet zurück. Auf Grund seiner Erfahrungen gibt er folgende Arbeitsvorschrift für das Engler'sche Viscosimeter:

»Für bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Maschinenöle habe ich eine Versuchstemperatur von 25° C. gewählt. Nach Einfüllen des Oeles erwärmt man dasselbe durch Eingiessen von 30—35° C. warmem Wasser in den äusseren Behälter, hebert letzteres, sobald die Temperatur des Oeles auf 25° C. gestiegen ist, schnell ab und giesst nun Wasser von 25° C. ein, so dass also Oel und Wasser die gleiche Temperatur besitzen. Während der Dauer des Ablaufens kann bei dieser Arbeitsweise eine weitere Regulirung der Temperatur unterbleiben. Die Ergebnisse zeigen auch bei Oelen von grosser Zähflüssigkeit stets befriedigende Uebereinstimmung.

Cylinderöle, welche also bei Zimmerwärme kaum oder gar nicht fliessen, werden zunächst im Wasserbade auf etwa 75° erwärmt. Man giesst sie dann in den Apparat ein und füllt, sobald ihre Temperatur auf 70° gefallen ist, Wasser von 75° in den äusseren Behälter. Auf diese Weise wird erreicht, dass in einem bestimmten Augenblick Wasser und Oel eine Temperatur von 70° besitzen. Man entfernt dann sofort den Ventilstift und ermittelt ausser der Ablaufzeit auch die Temperatur, welche das Wasserbad bei Beendigung des Versuches besitzt, um den Einfluss der Luftwärme festzulegen. Wie man sieht, werden bei dieser letzteren Arbeitsweise die Ergebnisse um so genauer übereinstimmen, je geringeren Schwankungen die Temperatur des Arbeitsraumes unterworfen ist. In jedem Falle genügt aber dieses doch recht einfache Verfahren für solche Versuchszwecke, wie sie Wendriner im Auge hat, vollkommen. Dass sich die Reinigung eines so besonders leicht zugänglichen Apparates, wie es das Engler'sche Viscosimeter ist, in der denkbar einfachsten Weise bewerkstelligen lässt, muss eigentlich als selbstverständlich bezeichnet werden. Wenn man den inneren Behälter nach völligem Abtropfen des Oeles mit einem Bäuschchen Twist auswischt, dann mit etwas Petroleumäther ausspült und mit Fliesspapier flüchtig nachtrocknet, so ist der Apparat wieder gebrauchsfähig. Schwierig kann man eine derartige Arbeit doch beim besten Willen nicht nennen.«

Eine Bürette für rasche Titration hat Llewellyn Garbutt[1]) construirt. Ein Kolben von ungefähr 300 *cc* Inhalt ist mit einem doppelt

[1]) Chemical News **68**, 108.

durchbohrten Stopfen verschlossen und dient zur Aufnahme der Titrationsflüssigkeit. Ein den Kork durchsetzendes, bis auf den Boden des Kolbens gehendes Heberrohr ist am unteren Ende mit einem Quetschhahn versehen und dient zum Ausfliessenlassen der Flüssigkeit beim Titriren. Durch die zweite Bohrung des Stopfens geht ein nur in den Hals des Kolbens reichendes Rohr, das zu einer Vorrichtung zur Messung des ausfliessenden Flüssigkeitsvolumens führt.

Letztere besteht aus zwei mit einem relativ langen Kautschukschlauch am unteren Ende verbundenen Glasröhren, von denen die eine als Mess- die andere als Niveaurohr dient. Letzteres kann nach oben beliebig gehoben werden, ist aber durch einen übergeschobenen Kork, der sich auf das die Röhren tragende Stativ auflegt, verhindert weiter als bis zu einem bestimmten Punkt nach unten gesenkt zu werden.

Die beiden Röhren enthalten so viel Wasser, dass dasselbe bei der tiefsten Stellung des Niveaurohres und wenn das Messrohr oben offen ist, demnach in beiden Schenkeln gleicher Wasserstand herrscht, auf dem am unteren Ende des Messrohres angebrachten Nullpunkte einsteht.

Das obere Ende des Messrohres ist durch die oben erwähnte Röhre mit dem die Titrationsflüssigkeit enthaltenden Kolben verbunden und trägt ausserdem einen seitlichen Ansatz mit Kautschukschlauch und Quetschhahn. Oeffnet man letzteren, was bei Beginn jeder Titration für einen Augenblick geschieht, so tritt bei Tiefstellung des Niveaurohres Einstellung auf Null im Messrohr ein. Titrirt man nun und hebt dann das Niveaurohr so weit, dass in ihm und dem Messrohre wieder gleicher Wasserstand herrscht, so entspricht die jetzt in dem Messrohr stehende Wassermenge genau dem aus dem Kolben ausgeflossenen Flüssigkeitsvolumen, das man also direct ablesen kann.

Als Vorzüge der neuen Vorrichtung führt der Verfasser an:

1. Die rasche Einstellung auf den Nullpunkt, 2. dass man eine Reihe von Titrationen hinter einander ausführen kann, ohne die Bürette neu füllen zu müssen, 3. den Umstand, dass man denselben Messapparat mit verschiedenen Kolben mit Flüssigkeiten verbinden kann, dass man also die verbrauchten Flüssigkeitsmengen immer mit derselben Messvorrichtung bestimmt, 4. dass in dem Messapparat nur reines Wasser zur Anwendung kommt, die Unreinheit der Bürettenwand, die sonst hie und da den Meniscus stört, hier also keinen Fehler bedingen kann.

Als Nachtheile sind zu nennen: 1. die Nothwendigkeit die Titration innerhalb eines kurzen Zeitraumes durchzuführen, damit keine Tem-

peraturschwankungen eintreten können, welche die Ablesung beeinflussen müssen, und 2. der Umstand, dass sich, wenn der Kolben nicht mehr ganz voll ist, der Druck durch das Niveaurohr nicht mehr mit voller Schärfe gleich einstellen lässt.

Eine von K. Eriksson[1]) angegebene Bürette ist eine unten verengte, oben mit einem von einem Glasrohr durchsetzten Stopfen verschlossene eingetheilte Glasröhre. Das enge, oben mündende Glasrohr ist durch Kautschukschlauch mit einem T-Stück verbunden, dessen einer Arm zu einer Saugvorrichtung führt, die dazu dient, die in das Vorrathsgefäss eingetauchte Bürette zu füllen, während der andere Arm zu einem am äusseren Ende in einem feinen Loche endigenden Glasrohre führt. Dieser Oeffnung steht ein durch eine Feder angepresstes Plättchen gegenüber, welches das Loch für gewöhnlich verschliesst und den Ausfluss von Flüssigkeit aus der Bürette hindert. Durch einen leichten Druck kann die Oeffnung mehr oder weniger frei gemacht und so der Flüssigkeitsaustritt bewirkt werden. Selbstverständlich sind alle gegen oben geschlossene Büretten obwaltenden Bedenken auch gegen diese zu erheben.

Eine sich automatisch einstellende, auf bekanntem Princip beruhende Bürette beschreibt Guichard[2]). Ein Kolben mit dreifach durchbohrtem Stopfen enthält die Normalflüssigkeit. Ein Rohr führt aus demselben aufwärts zu einer Bürette und führt von oben bis zu deren Nullpunkt in dieselbe hinein, ein zweites Rohr ist mit einem Gummiballon versehen; durch Druck auf denselben wird die Bürette gefüllt und nach dem Loslassen stellt sich das Niveau wie bei allen derartigen Vorrichtungen auf den Nullpunkt ein. Durch die dritte Bohrung führt ein entsprechend gebogenes und während des Titrirens geschlossenes Rohr; es dient dazu die nicht verbrauchte Normallösung wieder in den Kolben zurückzuführen.

Ein Apparat zum Anzeigen schädlicher Luftbeimischungen (Grubengas etc.) ist von Delahaye und Bontié[3]) construirt worden. Derselbe beruht auf genau demselben Princip wie die Lux'sche Gaswage[4]), so dass wir uns mit dem Hinweis auf denselben begnügen können.

---

[1]) Teknisk Tidskrift 1894; durch Berg- und Hüttenmännische Zeitung **53**, 443.

[2]) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Série) **11**, 4.

[3]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung **52**, 419.

[4]) Diese Zeitschrift **26**, 38 und **29**, 13.

G. Fletcher[1]) hat einen Apparat zur Entdeckung schlagender Wetter auf das Princip gegründet, dass ein durch einen elektrischen Strom von bestimmter Stärke zum Glühen gebrachter Platindraht wesentlich heller leuchtet, wenn er sich in einem Gemisch von Luft und brennbaren Gasen, als wenn er sich nur in atmosphärischer Luft befindet. Der Verfasser hat die Einrichtung so getroffen, dass zwei ganz gleiche Platindrahtspiralen in einen und denselben Stromkreis eingeschaltet werden. Die eine der Spiralen befindet sich in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten Glasgefäss, die andere ist von der zu untersuchenden Luft umgeben. Durch photometrische Vergleichung der Helligkeit beider Spiralen lässt sich ein Schluss auf die Menge des beigemischten brennbaren Gases ziehen.

James Grunding[2]) gibt an, dass der eben besprochene Apparat von Zeit zu Zeit daraufhin zu controliren sei, ob die Angaben der Photometerscala, welche direct Procente Grubengas anzeigen, noch richtig sind, da der Widerstand des mit der zu untersuchenden Luft in Berührung befindlichen Platindrahtes nicht constant bleibe.

Ein einfacher Apparat zur Verhütung des Ausströmens von Leuchtgas in Folge von Druckschwankungen besteht nach A. von Schulten[3]) aus einem mit Paraffinöl halb gefüllten U-Rohr, das zwischen Brenner und Gasleitung eingeschaltet wird. Ein Schenkel des Rohres ist mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, durch den zwei Glasröhren (zur Gaszuleitung und -Ableitung) gehen. Die Gaszuleitungsröhre, deren Ende mit einem Stück Leinwand überbunden ist, wird jedesmal so eingestellt, dass sie bei ausströmendem Gas einige Millimeter über der Oberfläche des Paraffinöles mündet. Wenn der Gasdruck plötzlich aufhört, steigt das Oel und durchdringt die Leinwand. Der wieder auftretende Gasdruck kann die Capillaritätskraft nicht überwinden, und der Brenner ist somit von der Gasleitung abgesperrt.

Ein Muffel- und Tiegelprobirofen, den Brown[4]) angegeben hat, ist in seiner Einrichtung von den üblichen Constructionen principiell nicht verschieden, weshalb wir hier nur auf denselben verweisen können.

---

1) Elektr. Zeitschrift 1894, Heft 36; durch Berg- und Hüttenmännische Zeitung **53**, 445.

2) Elektr. Zeitschrift 1894, Heft 36; durch Berg- und Hüttenmännische Zeitung **53**, 445.

3) Pharm. Centralhalle **34**, 252.

4) Engeneering und Mining Journal **58**, 11; durch Berg- und Hüttenmännische Zeitung **53**, 444.

Prüfungen von Gläsern[1]) verschiedener Zusammensetzung sind in letzter Zeit wieder verschiedene vorgenommen worden.

A. Winkelmann und O. Schott[2]) haben das Verhalten des neuen in Jena hergestellten Geräthеglases gegen plötzliche Temperaturänderungen geprüft. Das Material ist von so guter Beschaffenheit, dass zum Beispiel mit Wasser gefüllte Bechergläser, ohne zu zerspringen, direct mit dem vierfachen Bunsenbrenner, ja sogar durch den mit Gebläse versehenen Fletcherbrenner erhitzt werden können. Von 13 Kochflaschen und 24 Erlenmeyerflaschen zersprang nicht eine einzige und von 31 Bechergläsern zersprangen nur zwei.

F. Kohlrausch[3]) hat gleichfalls mehrere Gläser geprüft, und zwar in Bezug auf Löslichkeit durch Wasser. Der Verfasser wendet bekanntermaassen nicht die Gläser als solche an, sondern in fein gepulvertem Zustande, um der Flüssigkeit eine grössere Fläche zu ihrer Einwirkung zu bieten.

Zur Untersuchung gelangten ein lösliches, alkalireiches Flaschenglas und ein kieselsäurereiches böhmisches Kaliglas. In beiden Fällen constatirte der Verfasser in den abfiltrirten Lösungen neben kleineren Mengen Kalk und Thonerde das Vorhandensein grösserer Mengen Kieselsäure und noch grösserer Mengen Alkalien. Es wurde immer weniger Kieselsäure gelöst als dem Verhältniss entspricht, doch ist die Menge derselben so gross, dass die Annahme wohl nicht unberechtigt erscheint, ihre Löslichkeit sei auf das Vorhandensein freier Basen zurückzuführen.

Um die von Mylius aufgeworfene Frage zu beantworten, wie weit primär nur Alkali gelöst und erst durch das letztere Kieselsäure nachgezogen wird, hat der Verfasser das elektrische Leitungsvermögen der Lösungen bei veränderter Temperatur geprüft. Vermehrt man zum Beispiel die Temperatur (bei etwa 18°) um 1° C., so wird die Leitung durch Alkalien um etwas weniger als 2 %, diejenige von Alkalisilicaten, dagegen, je nach der Menge der vorhandenen Kieselsäure, um 2,2—3 % erhöht. Findet man also für den Temperaturcoëfficienten Werthe, die erheblich grösser sind als 2 %, so kann man auf die Anwesenheit grösserer Mengen Kieselsäure schliessen. Bei seinen in dieser Richtung angestellten Ver-

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 241, 419 und 672; **33**, 299, 322, 350, 381.

2) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **14**, 6.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 2998, vom Verfasser eingesandt. Vergl. hierzu auch diese Zeitschrift **33**, 311, Anmerkung 2.

suchen, die sich auf ganz kurze Behandlung mit Wasser bezogen, fand der Verfasser nie geringere Temperaturcoëfficienten als etwa 2,5, woraus er schliesst, dass sich, wenigstens im praktischen Sinne, gleich anfangs mit dem Alkali Kieselsäure löst.

Die von Winkelmann und Schott geprüften Gläser sind auch von Kohlrausch geprüft worden. Diese Gläser bestehen hauptsächlich aus Baryumoxyd, Zinkoxyd, Thonerde, Borsäure und Kieselsäure und sind also alkalifrei. Durch Behandlung mit Wasser gehen nur ganz geringe Mengen in Lösung. Die vorhandene Menge an gelösten Bestandtheilen hängt sehr von der Höhe des Borsäuregehaltes ab und steigt mit diesem.

Auf Grund des elektrischen Leitungsvermögens beurtheilt, übertrifft das Gerätheglas dreimal, das alkalifreie Glas etwa fünfmal die früheren guten Sorten[1]) an Widerstandsfähigkeit gegen Wasser. Bei höheren Temperaturen steigt die Löslichkeit erheblich, im Vergleich zu anderen Gläsern aber doch weniger stark.

Auch in Bezug auf elektrische Isolation zeichnet sich das alkalifreie Glas gegenüber anderen Gläsern aus. Es isolirt bei einer Luftfeuchtigkeit von über 60 % vollkommen und noch recht gut bei 80 %.

Zur Frage der Rothfärbung der Carbolsäure hat A. Bach[2]) Beiträge geliefert. Seine Versuche beziehen sich darauf, ob die bei Einwirkung von Licht, Luft und Feuchtigkeit eintretende Rothfärbung, wie von verschiedenen Autoren[3]) angegeben wird, auf der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beruht oder nicht. Sie sind in der Weise ausgeführt, dass er farblose Carbolsäure einerseits mit feuchter, aber völlig luftfreier Kohlensäure und andererseits mit völlig kohlensäurefreier feuchter Luft in verschlossenen Glasgefässen der Einwirkung des Lichtes aussetzte.

Er beobachtete eine viel raschere Rothfärbung der Carbolsäure in den luftfreie Kohlensäure enthaltenden Gefässen. Eine Prüfung auf Wasserstoffsuperoxyd gab in den mit Kohlensäure gefüllten Gefässen, die starke Rothfärbung zeigten, ein negatives Resultat, während in den kohlensäurefreie Luft enthaltenden Gefässen deutlich Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar war.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 431.

2) Moniteur scientifique [4. Série] **8**, 508.

3) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 198 und **33**, 458.

Der Verfasser schliesst daraus, dass die Rothfärbung nicht durch Wasserstoffsuperoxyd bewirkt wird.

Die Verwendung von Natriumsuperoxyd zu analytischen Zwecken welche, wie wir früher berichteten[1]), bereits von verschiedenen Autoren empfohlen worden ist, hat auch J. Clark[2]) in Vorschlag gebracht. Er weist darauf hin, dass Kohle und Coke durch Natriumsuperoxyd so heftig oxydirt werden, dass eine Anwendung dieses Vorgangs zu analytischen Zwecken unausführbar erscheint. Wenn man das Reagens mit Papier in Berührung bringt, genügt schon die Wärme der Hand Entzündung hervorzurufen.

Trotzdem hält Clark bei der Oxydation von Schwefel enthaltenden Erzen eine Verdünnung mit Soda nicht für nöthig, wie dies Hempel empfiehlt, sofern man nur eine genügend kleine Flamme anwendet.

Beim Erhitzen von Pyrit mit dem sechsfachen Gewicht Natriumsuperoxyd in einem Platin- oder Nickeltiegel etwa 5 *cm* über einer ganz kleinen Gasflamme erfolgt in wenigen Minuten völlige Oxydation, so dass man ohne weiteres die angesäuerte wässrige Lösung der Schmelze mit Chlorbaryum fällen kann. Bei Zinkblende und Bleiglanz bleiben Antheile von Zink und Blei in der wässerigen Lösung und müssen aus der schwach angesäuerten Lösung erst mit kohlensaurem Natron gefällt werden.

Auch zum Aufschliesen von Chromerzen und zur Bestimmung des Chroms in denselben empfiehlt der Verfasser das Natriumsuperoxyd. Man erhitzt nur bis zum Sintern, wobei die Masse sich zusammenzieht und die Tiegelwände weniger angegriffen werden. Man löst in Wasser, kocht einige Zeit, um alles Natriumsuperoxyd zu zersetzen, und titrirt die Chromsäure. Der Rückstand löst sich leicht in Salzsäure. Es empfiehlt sich stets auf unzersetzte Reste des Erzes zu prüfen. In gleicher Weise lassen sich auch Chromlegirungen aufschliessen. Bei Chromeisen ist ein zweimaliges Schmelzen anzurathen.

Die qualitative Trennung des Chroms von Eisen und Mangan in wässriger Lösung lässt sich ebenfalls mit Natriumsuperoxyd durchführen. Auch zur quantitativen Trennung des Eisens und Chroms empfiehlt der Verfasser dieses Verfahren.

Zur Trennung des Mangans von Zink, Nickel und Kobalt lässt siche ine kalt bereitete Natriumsuperoxydlösung verwenden, die man der

[1]) Diese Zeitschrift **34**, 71.

[2]) Journal of the chemical society **63**, 1079.

ammoniakalischen Lösung zufügt. Bei Zink genügt eine einmalige Fällung, bei Nickel ist eine doppelte und bei Kobalt sogar eine dreifache Fällung des Mangans nothwendig, ehe es als rein betrachtet werden kann.

Im Anschluss daran theilt H. K. Tompkins[1]) mit, dass er sich schon früher, wenn auch nicht in ausgedehntem Maasse, mit ähnlichen Versuchen beschäftigt habe, dass er aber namentlich durch die Schwierigkeit, alkalische Lösungen von höherem Gehalte als $^1/_4$ % zu erhalten, von der weiteren Verfolgung derselben abgehalten worden sei.

Bei Gelegenheit einer Arbeit über das Verhalten von Natriumsuperoxyd gegen Jod und Bleioxyd, hinsichtlich deren Hauptinhalt wir uns mit dem Hinweis auf das Original begnügen müssen, erwähnt M. Höhnel[2]) auch die Anwendung des Natriumsuperoxyds zur Aufschliessung von Pyriten und gibt an, dass er gute Resultate erhalten habe, wenn er den Pyrit mit der 6fachen Menge von Natriumsuperoxyd und derselben Menge von wasserfreier Soda[3]) eine Viertelstunde erhitzte. Ohne jedes Spritzen gingen die Sulfide in Sulfate über. Als Uebelstand bezeichnet der Verfasser den Umstand, dass Nickel-, Platin- und namentlich Silbertiegel angegriffen werden.

C. Glaser[4]) fand bei genauer Einhaltung von Höhnel's Vorschrift die Oxydation unvollständig; wenn aber auf 0,5 *g* Pyrit 5 *g* Natriumsuperoxyd und 4 *g* kohlensaures Natron angewandt wurden und ferner vor dem Ansäuern des Filtrates von der Schmelze einige Cubikcentimeter Bromsalzsäure zugefügt wurden, ergaben sich Werthe, welche mit den durch Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Natron erhaltenen sehr gut übereinstimmten. Zur Schonung der Tiegel empfiehlt es sich, anfangs 10 Minuten nur so schwach zu erhitzen, dass die Masse erweicht und zusammenbackt, dann muss man 15—20 Minuten mit voller Flamme erhitzen und zwar so, dass die Schmelze am Ende in wallende Bewegung kommt. Wenn letzteres nicht eintrat, fand der Verfasser stets den Rückstand nach der Behandlung mit Wasser durch Rückbildung von Schwefeleisen schwarz gefärbt. Der Verfasser gibt an, dass die Methode in 2—2$^3/_4$ Stunden durchführbar sei. Für Kiesabbrände empfiehlt Glaser auf 1 *g* Substanz 0,5 *g* Natriumsuperoxyd und 2 *g*

---

1) Chemical News **68**, 136.
2) Archiv d. Pharmacie **232**, 222.
3) Auch Hempel benutzt ein Gemenge von Natriumsuperoxyd und Soda.
4) Chemiker-Zeitung **18**, 1448.

kohlensaures Natron zu verwenden und 15 Minuten mit mässiger Flamme zu erhitzen. Auch hier ist der Zusatz einiger Tropfen Bromsalzsäure zur wässrigen Lösung der Schmelze anzurathen.

Oscar Kassner[1]) hat gleichfalls weitere Studien über die Anwendung des Natriumsuperoxyds in der Analyse gemacht.

Er fand, dass wässrige Lösungen der Chromoxydsalze in chromsaure Salze verwandelt werden und bei weiterem Natriumsuperoxydzusatz die bekannte, durch Aether aufnehmbare Blaufärbung geben.

Uranylnitratlösung wird wie durch Natronlauge gelb gefällt, der Niederschlag löst sich aber in überschüssigem Natriumsuperoxyd wieder auf. Durch Alkohol wird aus dieser Lösung ein gelber, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrender Niederschlag von Natriumperuranat $Na_4U_2O_8 + 8H_2O$ gefällt, der sich von dem durch Natronlauge aus Uranylnitrat fällbaren Natriumuranat $Na_2U_2O_7$ durch seine Krystallisationsfähigkeit und dadurch unterscheidet, dass er mit Salzsäure Chlor entwickelt. Erhitzt man vor dem Alkoholzusatz zum Kochen, so scheidet sich ein rothes gemischtes Peruranat $U_2O_8 \begin{smallmatrix} \diagup UO_2 \\ \diagdown Na_2 \end{smallmatrix}$ ab.

Mangan wird aus seinen Lösungen als Hyperoxyd ausgeschieden, dagegen nicht zu Mangansäure oxydirt. Ebenso wird Eisen, als Oxydhydrat gefällt, jedoch nicht in Eisensäure verwandelt. Es werden vielmehr umgekehrt sowohl Manganat- und Permangat-, sowie Eisensäurelösungen durch Natriumsuperoxyd reducirt.

Zur Trennung von Chrom und Mangan empfiehlt der Verfasser die in einem hohen Becherglase befindliche Lösung mit kleinen Portionen von Natriumsuperoxyd zu versetzen, wobei jedesmal mit einem Uhrglase zu bedecken ist, längere Zeit zu erwärmen, den Manganhyperoxydhydratniederschlag durch Decantiren auszuwaschen und als Oxyduloxyd zu wägen. Das Filtrat enthält chromsaures Alkali, das mit Alkohol reducirt wird, und dann in bekannter Weise als Chromoxyd gefällt und gewogen werden kann. Sollte das Natriumsuperoxyd Thonerde enthalten, so muss diese vor der Reduction der Chromsäure durch Kochen mit Chlorammonium ausgefällt werden. Bei der Trennung des Chroms von Eisen wird vollkommen analog verfahren. Es ist hier selbstverständlich eine vorherige Oxydation etwaigen Eisenoxyduls mit Salpetersäure nicht erforderlich. Das gefällte Eisenoxydhydrat wird zweckmässig, um es von Alkali zu befreien, nochmals in Salzsäure gelöst und mit Ammon gefällt.

---

[1]) Archiv d. Pharmacie **232**, 226.

Der qualitative Nachweis von Chrom, Eisen und Mangan neben einander lässt sich sehr leicht durch Oxydation der Lösung mit Natriumsuperoxyd führen. Die gelbe Farbe der Lösung beweist die Anwesenheit des Chroms. Der Niederschlag wird mit Ferridcyankalium auf Eisen, und durch Schmelzen mit Soda auf Mangan geprüft. Letztere Schmelze kann auch mit Natriumsuperoxyd ausgeführt werden, doch muss man einen Ueberschuss vermeiden, wenn man auch in der Lösung der Schmelze die Färbung beobachten will.

Kobalt wird durch Natriumsuperoxyd als schwarzes Sesquioxyd gefällt, während Nickel als Oxydulhydrat gefällt wird. Mit Cyankalium versetzte Lösungen von Nickel- und Kobaltsalzen werden durch Natriumsuperoxyd nicht gefällt.

Gegen Ferridcyankalium und Edelmetalle verhält sich Natriumsuperoxyd ganz analog wie Wasserstoffsuperoxyd und können wir daher im wesentlichen auf die Angaben von G. Kassner[1]) und W. Kwasnik[2]) verweisen.

Schwefelantimon, Schwefelzinn und Schwefelarsen werden in frisch gefälltem Zustande, mit Wasser angerührt, durch Natriumsuperoxyd sofort gelöst, indem sich antimonsaures, zinnsaures, arsensaures und schwefelsaures Natron bildet. Aus den entsprechenden Lösungen kann durch Ansäuern das Zinn in Form von Zinnsäure ausgeschieden werden, respective das Antimon durch längeres Kochen und Zusatz von Alkohol vollständig als saures pyroantimonsaures Natron gefällt werden. Es lässt sich dies sowohl zur Einzelbestimmung des Arsens, Antimons oder Zinns, als auch zur Trennung derselben benutzen.

Die feuchten Schwefelmetalle werden mit kaltem Wasser in einem hohen Becherglase angerührt und mit ganz kleinen Portionen Natriumsuperoxyd versetzt bis die Sulfide ganz oxydirt sind, was durch Ansäuern herausgenommener Proben mit Schwefelsäure controlirt wird. Entsteht kein gefärbter Niederschlag mehr, so ist die Oxydation beendet. Die Pröbchen werden wieder zur Hauptlösung gebracht. Dieselbe wird hierauf, einschliesslich des zum Theil schon ausgeschiedenen

---

1) Diese Zeitschrift **30**, 690 und **33**, 358. Ebenso wie seinerzeit G. Kassner das Wasserstoffsuperoxyd zur Ferridcyanbestimmung in Vorschlag brachte, lässt sich nach O. Kassner auch das Natriumsuperoxyd benutzen. Man fügt letzteres im Ueberschuss zu, erwärmt bis die Gasentwicklung aufgehört hat, säuert mit Schwefelsäure an und titrirt mit Kaliumpermanganat.

2) Diese Zeitschrift **31**, 417.

sauren pyroantimonsauren Natrons, in einem Silbertiegel eingedampft und eine Zeit lang geschmolzen.

Die Schmelze wird mit einem Gemisch von 2 Theilen Wasser und 1 Theil Alkohol aufgenommen, die Lösung von dem unlöslichen pyroantimonsauren Natron abfiltrirt und das Antimon schliesslich als antimonsaures Antimonoxyd gewogen.

Das Filtrat wird gekocht, um den Alkohol zu verjagen, mit Schwefelsäure angesäuert und filtrirt. Da bei Gegenwart von Arsen etwas arsensaures Zinnoxyd mitfallen kann, löst man nochmals in Natronlauge, leitet Kohlensäure bis zur beginnenden Trübung ein, kocht nach Zusatz von Chlorammonium $^1/_2$ Stunde lang und lässt 24 Stunden absitzen. Das so gefällte Zinnoxyd ist arsenfrei und kommt als Zinnoxyd zur Wägung. Aus dem von Zinn befreiten Filtrat wird das Arsen mit Magnesiamixtur gefällt und als pyroarsensaure Magnesia gewogen. Die mitgetheilten Belege sind recht befriedigend.

Bei qualitativer Trennung kann man das Antimon, wenn sicher alles Natriumsuperoxyd entfernt ist, durch Eingiessen in mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung nachweisen und im Falle es vorhanden ist (wie die Jodausscheidung erkennen lässt) durch Kochen und Versetzen mit Alkohol das Antimon ausscheiden. Ist kein Antimon vorhanden, so kann man ohne weiteres mit Schwefelsäure schwach ansäuern, mit Chlorammonium das Zinn ausfällen und im Filtrat dann wie oben mit Magnesiamixtur auf Arsen prüfen.

S. Rideal und H. J. Bult[1]) theilen Versuche über die Anwendbarkeit des Natriumsuperoxyds bei der Wasseranalyse mit. Sie zeigen, dass sich bei der Oxydation der stickstoffhaltigen Substanzen des Wassers mit einer alkalischen Natriumsuperoxydlösung nicht so viel Ammoniak bildet wie bei der Oxydation mit Permanganat, und zwar in der Weise, dass, wenn man in einer bereits mit Natriumsuperoxyd behandelten Wassermenge noch mit Permanganat weiter oxydirt, die Summe der so erhaltenen Ammoniakmengen gleich ist der bei directer Oxydation mit Permanganat gebildeten. Das Natriumsuperoxyd ist also ein Mittel zur weiteren Differenzirung der im Wasser vorkommenden organischen, Stickstoff enthaltenden Verbindungen.

Die Anwendung des Natriumsuperoxyds erfordert jedoch grosse Vorsicht, da dasselbe leicht Explosionen hervor-

---

1) Chemical News 68, 190.

rufen kann. Nach dem Bericht der englischen Gewerbe-Inspectoren für 1893[1]) sind solche Explosionen mehrfach beobachtet worden. Dieselben beruhen nach eingehenden Untersuchungen nicht auf einer Selbstzersetzung. Ebenso explodirt das Natriumsuperoxyd nicht durch Schlag, Reibung, Hitze oder Wasserzusatz, der nur Erhitzung und Wasserdampfentwicklung bewirkt. Dagegen tritt Feuererscheinung und starke Explosion ein, wenn das Präparat mit brennbaren Stoffen und wenig Wasser gleichzeitig in Berührung kommt. Gleiches berichtet Rossel[2]), der gelegentlich seiner Untersuchungen über die Anwendung des Aluminiums zu Reductionsversuchen die Erfahrung machte, dass eine Mischung von Aluminiumpulver und Natriumsuperoxyd, wenn ein Tropfen Wasser darauf fällt, explodirt. Wickelt man die Mischung in Filtrirpapier, so entzündet sie sich spontan.

Käufliches Ammoniumcarbonat[3]) hat L. L. de Koninck[4]) untersucht. Der Verfasser fand, dass zwei der Untersuchung unterworfene Muster ganz verschiedene chemische Zusammensetzung hatten. Während das eine aus gleichen Molecülen Ammoniumcarbonat und carbaminsaurem Ammon zusammengesetzt war, zeigte ein anderes die Constitution des Ammoniumbicarbonats. Dasselbe entsprach also nicht den zwei für käufliches Ammoniumcarbonat geltenden Formeln [NH_4HCO_3, $\left.\begin{matrix}NH_4\\NH_2\end{matrix}\right\}CO_2$ und $NH_4HCO_3, (NH_4)_2CO_3$]. Das Product war bezüglich des Aussehens wenig verschieden von gewöhnlich vorkommendem Carbonat. Die Stücke waren 4—5 *cm* lang, 2—3 *cm* dick, krystallinisch, weniger faserig als Sesquicarbonat und zeigten Schichten, wie sie bei sublimirten Körpern erhalten werden. Das Salz war nicht verwittert, beim Oeffnen der Flasche machte sich der gleich starke Geruch nach Ammoniak bemerkbar, wie gewöhnlich. Beim Aufbewahren in trockner Flasche zeigten sich bald an der Glaswand kleine Tröpfchen. Letzteres Verhalten weicht von demjenigen des Sesquicarbonats sehr ab, indem dieses bald verwittert und trocken bleibt. Es verliert seine Durchsichtigkeit und die Structur wird mehr faserig.

---

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung **53**, 349.
[2]) Schweiz. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie; durch Zeitschrift des österreichischen Apothekervereins **32**, 161.
[3]) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **17**, 451.
[4]) Mon. scientifique du Dr. Quesneville **8**, 420.

Zur Darstellung reinen Ferridcyankaliums theilt S. Walker[1] eine neue Methode mit. Der Verfasser macht auf die Bildung von Eisenferridcyanid aufmerksam, welche bei der gewöhnlichen Oxydation von Ferrocyankalium mit Chlor eintritt und verfährt deshalb nach folgender Weise: 26 *g* Ferrocyankalium löse man in etwa 200 *cc* kaltem Wasser und füge hierzu 8 *cc* gewöhnlicher concentrirter Salzsäure, alsdann wird eine Lösung von 2 *g* Kaliumpermanganat in 300 *cc* Wasser zufliessen gelassen. Die Reaction ist beendet, wenn Eisenchlorid keine Fällung mehr erzeugt. Der Ueberschuss an Säure wird durch Kalk- oder Baryumcarbonat weggenommen, nun wird auf dem Wasserbade verdampft. Die sich zuerst ausscheidenden Krystalle sind rein, während die nachher sich bildenden Krystalle von den sie verunreinigenden Chloriden durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt werden können.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von **H. Weber.**

Zur Bestimmung der Halogene. Ueber die Bestimmung des Jods nach der Methode von Duflos[2]) durch Erhitzen von Jodwasserstoffsäure oder Jodmetall mit überschüssigem Eisenchlorid in einem Destillirapparate hat E. Reichardt[3]) einige Versuche angestellt und hierbei einen sehr einfachen Apparat benutzt.

Eine mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehene Kochflasche, welche als Destillationsgefäss dient, ist durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit einem als Vorlage dienenden Kolben nach Art einer Waschflasche verbunden und an diesen noch ein zweiter in gleicher Weise angeschlossen. Die Vorlagen enthalten eine titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Durch die zweite Bohrung des Stopfens des Destillationsgefässes ist eine gerade Röhre bis nahe zum Boden der Kochflasche geführt und dieselbe oben durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit Quetschhahn verschlossen. Nach Beendigung eines Versuches wird der Quetschhahn geöffnet, um ein Zurücksteigen der Lösung des unterschwefligsauren Natrons zu verhindern.

---

1) American chemical Journal **17**, 68.
2) R. Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 1, S. 485.
3) Archiv d. Pharm. **16**, 642.

Der Verfasser führte Versuche mit Jodkaliumlösungen aus, welche mit überschüssigem reinem Eisenchlorid und wenig vorwaltender Salzsäure versetzt wurden. Ein geringes Vorwalten der letzteren beeinträchtigt die Bestimmungen nicht. Das Durchleiten eines Luftstromes zur leichteren Verflüchtigung des Jods erwies sich als unnöthig, da alles Jod nach $^1/_2$ Stunde bei lebhaftem Kochen mit den Wasserdämpfen übergetrieben war.

Die Methode ergibt nach den mitgetheilten Versuchen auch bei Gegenwart von Bromiden und Chloriden sehr genaue Resultate, nur muss, wie schon früher bekannt, der Einfluss des Korkes vermieden werden, entweder durch Paraffiniren desselben oder durch Anwendung eingeschliffener Glasstöpsel.

Es wurde auch versucht, durch titrimetrische Bestimmung des Eisenoxyduls in dem Destillationsrückstande die Menge des Jods zu ermitteln; diese Versuche führten jedoch nicht zu brauchbaren Resultaten.

A. Villiers und M. Fayolle[1]) bringen das Princip der Methode von Duflos zur Bestimmung des Jods in folgender Weise zur Anwendung. Man bringt die zu prüfende Lösung, welche keine Salpetersäure enthalten darf, in einen mit Glashahn versehenen Kugeltrichter, in welchen man zuvor Schwefelkohlenstoff gegeben hat. Man fügt eine Lösung von Eisenchlorid[2]) in geringem Ueberschusse hinzu, etwa 5 *cc* einer $^1/_2$-Normallösung für 0,1 *g* Jod, schüttelt das Ganze durch und lässt den Schwefelkohlenstoff durch Oeffnen des Glashahns abfliessen. Nachdem man die Flüssigkeit durch wiederholtes Ausschütteln mit erneuten Mengen von Schwefelkohlenstoff vollständig vom Jod befreit hat, wird der in einem zweiten Kugeltrichter gesammelte Schwefelkohlenstoff mit etwas Wasser gewaschen und alsdann in eine Flasche mit Glasstopfen gebracht, wobei man den Kugeltrichter mit etwas Schwefelkohlenstoff nachspült. Das Waschen des Schwefelkohlenstoffs kann übrigens unterbleiben, wenn keine allzu grosse Genauigkeit verlangt wird und die Decantation des Schwefelkohlenstoffs mit einiger Vorsicht erfolgt ist. Das ausgeschiedene Jod bestimmt man sofort durch Titration mit Natriumhyposulfit.

Vorhandene Bromide und Chloride beeinträchtigen die Bestimmung nicht. Liegen die Halogene in Form gefällter Silberverbindungen vor,

[1]) Compt. rend. **118**, 1332.
[2]) Die Eisenchloridlösung darf kein freies Chlor enthalten.

so werden dieselben durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in die Wasserstoffsäuren übergeführt, der überschüssige Schwefelwasserstoff wird durch Kochen der genügend verdünnten Lösung verjagt und hierauf das Jod in obiger Weise bestimmt.

Bei Ausführung der Versuche kann man sich zweier gewöhnlicher Kugeltrichter bedienen, oder auch eines einfachen Apparats, der aus zwei übereinander angeordneten, mit Hähnen versehenen Kugeltrichtern besteht, welche ein Ganzes bilden.

E. H. Cook[1]) benutzt zur Bestimmung des Jods die von Em. Schöne[2]) beobachtete Thatsache, dass eine Jodkaliumlösung durch Wasserstoffsuperoxyd unter Abscheidung von Jod und gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff zersetzt wird, während Bromkalium und Chlorkalium unter gleichen Umständen keine freien Halogene bilden. Die Abscheidung des Jods ist aber ohne Entwicklung von Sauerstoff eine vollständige, wenn die Zersetzung in Gegenwart von überschüssiger Essigsäure vorgenommen wird, während vorhandene Chloride und Bromide ohne Einfluss bleiben. Cook säuert daher die wässrige Lösung der Halogenmetalle mit Essigsäure stark an, versetzt mit einer genügenden Menge von Wasserstoffsuperoxyd und lässt 30—60 Minuten stehen. Das nun vollständig abgeschiedene Jod wird mit Chloroform ausgeschüttelt, das letztere von der Flüssigkeit getrennt, mit etwas Wasser ausgewaschen und das Jod schliesslich durch Titration mit Thiosulfatlösung bestimmt.

Man hat zu beachten, dass das abgezogene Chloroform durch Auswaschen vollständig vom Wasserstoffsuperoxyd zu befreien ist. Die beschriebene Reaction eignet sich auch zum qualitativen Nachweise des Jods.

Die Bestimmung des Jods in Gegenwart von Brom und Chlor lässt sich nach P. Lebeau[3]) durch Titration mit Bromwasser ausführen. Man bringt in eine etwa 200 *cc* fassende Flasche 30 bis 40 *cc* Schwefelkohlenstoff und eben so viel Wasser, worauf man eine abgemessene Menge der zu untersuchenden Lösung des Jodids zufügt. Nachdem man einige Tropfen einer schwefelsauren Indigolösung zugegeben hat, lässt man aus einer Glashahnbürette titrirtes Bromwasser zufliessen und schüttelt heftig um. Das in Freiheit gesetzte Jod löst sich in dem Schwefelkohlenstoff, welcher sich violett färbt, während die überstehende

---

1) Journal of the chemical society **47**, 471.
2) Liebig's Annalen d. Chem. **195**, 228.
3) Compt. rend. **110**, 520.

Flüssigkeit blau bleibt, bis der erste Tropfen überschüssiger Bromlösung den Indigo entfärbt. Die Endreaction tritt sehr scharf ein. Damit die zu verwendende Bromlösung während der Versuche ihren Titer nicht ändert, müssen gewisse Vorsichtsmaassregeln beachtet werden; es ist jede Berührung derselben mit Kautschuk möglichst zu vermeiden und eine Vorrichtung zu treffen, dass dieselbe direct aus dem Vorrathsgefäss in die Bürette eintreten kann. Vor jeder Versuchsreihe ist der Titer der Bromlösung mit Hülfe einer Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt genau festzustellen. Die Methode ergibt sehr günstige Resultate.

Zur Feststellung des Gehaltes einer Lösung an freiem Chlor, Brom oder Jod führt Lebeau[1]) die Halogene in die entsprechenden Zinkverbindungen über, worauf dieselben bequem mit Silberlösung titrirt werden können. Zu diesem Zweck behandelt man die Lösung, welche das freie Halogen enthält, z. B. Bromwasser, in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche mit einigen Grammen reinen Zinkstaubes. Das freie Brom verschwindet, indem sich Zinkbromid bildet, welches sich nun in bekannter Weise durch Titration mit Silberlösung bestimmen lässt.

Charles C. Hall[2]) bewirkt die Bestimmung des Broms neben Chlor durch Titration mit gesättigtem Chlorwasser, welches auf eine Bromkaliumlösung von bekanntem Gehalte eingestellt wird. Zur Bereitung der letzteren werden 14,875 *g* auf ein Liter gelöst, so dass ein Cubikcentimeter 0,01 *g* Brom entspricht.

Man bringt in einen mit Glasstöpsel versehenen Cylinder von etwa 50 *cc* Inhalt 3—4 *cc* der Bromkaliumlösung, fügt 2—3 *cc* Wasser und auf je 0,03 *g* Brom etwa 1 *cc* Chloroform hinzu. Nun lässt man aus einer Bürette das Chlorwasser nach und nach einfliessen, indem man nach jedem Zusatz den Cylinder verschliesst und stark schüttelt. Das Brom wird zunächst in Freiheit gesetzt und von dem Chloroform aufgenommen; die hierdurch bedingte Färbung schwindet bei weiterem Zufügen von Chlorwasser und geht zuletzt in ein schwaches Gelb über, womit das Ende der Reaction erreicht ist. Um die Endreaction mit grösserer Schärfe feststellen zu können, vergleicht man bei den einzelnen Titrationen die Färbung des Chloroforms zweckmässig mit einer Kaliumbichromatlösung (1 *g* festes Salz auf 20 *cc* Wasser).

Genau in derselben Weise wird auch die zu untersuchende Lösung behandelt, indem man hierbei beachtet, dass annähernd die gleiche

1) Compt. rend. **110**, 522.

2) Journal of analytical chemistry **4**, 167.

Menge Brom wie bei der Stellung zur Bestimmung gelangen soll. Es ist anzurathen, den Wirkungswerth des Chlorwassers bei jeder Bürette festzustellen und eine 50 *cc* fassende, dunkel gefärbte Bürette zu benutzen. 0,04 *g* Brom erfordern etwa 15—16 *cc* gesättigtes Chlorwasser.

Zur directen Bestimmung des Chlors in Gemischen von Chloriden und Jodiden der Alkalien haben F. A. Gooch und F. W. Mar[1]) eine Methode vorgeschlagen, welche darauf beruht, dass man die verdünnte, mit Schwefelsäure versetzte Lösung mit einem Eisenoxydsalze bei Anwesenheit von Salpetersäure oder mit salpetriger Säure zum Kochen erhitzt; hierbei verflüchtigt sich das in Freiheit gesetzte Jod, während das gebundene Chlor vollständig zurückbleibt.

Diese Methode lässt sich nach F. A. Gooch und J. R. Ensign[2]) auch zur Bestimmung des Broms in Gemischen von Bromiden und Jodiden verwerthen, wenn dieselbe in folgender Weise abgeändert wird.

Man bringt die neutrale Lösung in einen Erlenmeyer'schen Kolben, verdünnt auf 600—700 *cc* und versetzt mit 2—3 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 Raumtheil concentrirte Schwefelsäure und 1 Raumtheil Wasser). Hierauf fügt man reines Kalium- oder Natriumnitrit [3]) in genügender Menge hinzu oder leitet in die Flüssigkeit einen Strom von salpetriger Säure ein und erhitzt zum Sieden. Zur Vermeidung mechanischer Verluste hängt man zuvor in den Hals des Kolbens eine gerade, kurz abgeschnittene, zweikugelige Chlorcalciumröhre ein. Das Kochen wird fortgesetzt, bis die Färbung der Flüssigkeit vollständig verschwunden ist und die entweichenden Dämpfe auf angefeuchtetem rothem Lackmuspapier die für Jod charakteristische Blaufärbung nicht mehr zeigen. In der zurückbleibenden Flüssigkeit wird hierauf das Brom mit überschüssiger Silberlösung gefällt und in bekannter Weise bestimmt.

Bei dem Einkochen, welches etwa $^1/_2$ Stunde in Anspruch nimmt, ist darauf zu achten, dass das Volumen der Flüssigkeit nie weniger wie 500 *cc* beträgt.

---

1) Diese Zeitschrift **30**, 58.

2) American Journal of Science **40**, 145; von den Verfassern eingesandt.

3) Zur Herstellung von reinem chlorfreiem Nitrit versetzt man die Lösung desselben mit etwas Silbernitrat, säuert mit Salpetersäure deutlich an und filtrirt den entstandenen geringen Niederschlag von Chlorsilber und etwas beigemengtem Silbernitrit ab. Der Gehalt der Lösung wird alsdann mit Hülfe von schwefelsaurem Eisenoxydul und Kaliumpermanganat titrimetrisch bestimmt.

Das Verfahren, welches auch zur gleichzeitigen Scheidung des Jods von Brom und Chlor geeignet erscheint, lieferte nach den Versuchen der Verfasser sehr befriedigende Ergebnisse.

Die vorerwähnte Methode haben F. A. Gooch und F. T. Brooks[1]) auch zum qualitativen Nachweis von Jod, Brom und Chlor verwerthet und schlagen vor, hierbei in folgender Weise zu verfahren:

Zur Entdeckung des Jods säuert man die zu untersuchende Lösung in einem Reagenscylinder mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure an und versetzt mit einem oder zwei Tropfen einer Lösung von chlorfreiem Kalium- oder Natriumnitrit. Irgend erhebliche Mengen von Jod werden nun durch die Farbe der Lösung und der entweichenden Dämpfe angezeigt. Zur Auffindung kleiner Jodmengen schüttelt man die Lösung in bekannter Weise mit Schwefelkohlenstoff, oder man erhitzt gelinde und prüft die entweichenden Dämpfe mit rothem Lackmuspapier, welches in Gegenwart geringer Jodmengen eine graublaue Farbe annimmt. Zum Nachweis von Brom und Chlor muss zunächst das Jod vollständig entfernt werden; man erhitzt zu diesem Zweck die in oben beschriebener Weise mit Schwefelsäure und Nitritlösung versetzte Lösung in einem Probircylinder unter beständigem Umschütteln zum Kochen. Sobald die Lösung und die entweichenden Dämpfe keine Jodfärbung mehr zeigen, gibt man von neuem einige Tropfen Schwefelsäure und Nitritlösung hinzu und erhitzt wiederum zum Kochen. Lassen sich hierbei mit Hülfe von rothem Lackmuspapier keine Joddämpfe mehr nachweisen, so ist die Entfernung des Jods erreicht. Die letztere Prüfung ist namentlich in solchen Fällen allein entscheidend, wenn die Lösung in Gegenwart grösserer Mengen von Bromid nicht farblos wird, sondern durch freies Brom gefärbt bleibt.

Einen Theil der so erhaltenen Lösung prüft man hierauf auf Brom, indem man vorsichtig eine verdünnte Lösung von unterchlorigsaurem Natron hinzufügt und mit farblosem Schwefelkohlenstoff schüttelt. Die Menge des unterchlorigsauren Natrons muss selbstverständlich hinreichen, die in der Lösung noch vorhandene salpetrige Säure zu zerstören und das Brom in Freiheit zu setzen.

Zum Nachweis des Chlors neutralisirt man einen zweiten Theil der vom Jod befreiten Lösung mit chlorfreiem Natriumcarbonat oder Natron-

[1]) American Journal of Science **40**, 283; von den Verfassern eingesandt.

hydrat, verdampft in einem Probircylinder vollständig zur Trockne[1]) und behandelt den Rückstand unter gelindem Erwärmen mit ein wenig gepulvertem Kaliumbichromat und etwas concentrirter Schwefelsäure[2]) (2—3 *cc*). In den Probircylinder wird vor dem Erhitzen eine zweikugelige, oben abgeschnittene Chlorcalciumröhre eingehängt, deren Kugeln im Innern mit Wasser etwas angefeuchtet sind. Die sich entwickelnden Dämpfe von Chlorchromsäure condensiren sich und werden an den feuchten Wandungen der eingehängten Röhre in Chromsäure verwandelt, woselbst sich dieselbe durch Bildung gelb gefärbter Tropfen zu erkennen gibt. Da in Gegenwart von Bromiden freies Brom auftreten und die durch dasselbe hervorgerufene Färbung täuschen kann, prüft man die gefärbten Tropfen weiter mit essigsaurem Bleioxyd.[3]) Diese Prüfungsweise ist auch dann geboten, wenn das Chlor nur in Spuren vorhanden ist. Man spült in diesem Falle die Chlorcalciumröhre mit wenig Wasser (5 *cc*) aus, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und erwärmt gelinde, um freies Brom zu zerstören. Hierauf säuert man mit Essigsäure an und versetzt mit essigsaurem Bleioxyd. Bildet sich hierbei ein gelber Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd, so ist das Vorhandensein von Chlor erwiesen. Entsteht jedoch ein weisser Niederschlag, was leicht vorkommt, in Folge des Entweichens von Schwefelsäuredämpfen, so fügt man vorsichtig einige Tropfen einer gesättigten Lösung von essigsaurem Ammon hinzu und erwärmt, um das Bleisulfat zu lösen. In der wieder erkalteten Lösung wird sich jetzt vorhandenes Bleichromat als gelber Niederschlag oder als gelbe Färbung zu erkennen geben, je nachdem Chlor in grösserer oder geringerer Menge vorhanden war.

Taucht man in ein Gasgemenge, welches Chlor oder Brom enthält, einen mit Aetzlauge befeuchteten Glasstab, so bildet sich an demselben Hypochlorit oder Hypobromit. Bringt man hierauf das angefeuchtete Ende des Glasstabs mit etwas gesättigter wässriger Anilinlösung zusammen, so wird dieselbe durch Hypochlorit violett oder rothviolett, durch Hypobromit dagegen orange gefärbt.

Um diese Reaction zu verwerthen, versetzt G. Denigès[4]) in einem Reagenscylinder die halogenhaltige Lösung mit 20—30 Tropfen

---

[1]) Alle an den Wänden des Probircylinders anhaftende Feuchtigkeit muss gleichfalls sorgfältig entfernt werden.

[2]) Die Schwefelsäure füllt man mit einem Trichterrohr ein.

[3]) H. W. Wiley, Am. Chem. Journ. **11**, 248.

[4]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. Sér.] **4**, 481.

concentrirter Schwefelsäure, entfernt etwa frei werdende Kohlensäure oder schweflige Säure durch Aufkochen und fügt 20—30 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumchromat hinzu. Vorhandenes Jod lässt sich nun erkennen, wenn man einen angefeuchteten Streifen Stärkepapier in den oberen Theil des Cylinders einhängt.

Ist Jod nicht zugegen, so gibt man noch einige Tropfen Schwefelsäure hinzu und prüft auf Brom, indem man einen am unteren Ende mit Aetzlauge befeuchteten Glasstab[1]) der Flüssigkeit bis auf 1—2 *cm* nähert. Nach mehreren Secunden taucht man das angefeuchtete Ende des Glasstabs in etwa einen Cubikcentimeter einer gesättigten Anilinlösung ein; die Bildung eines orangefarbenen Niederschlags zeigt dann das Vorhandensein von Brom an.

In Gegenwart von Jod lässt sich nicht direct auf Brom prüfen. Man versetzt in diesem Falle einen Cubikcentimeter der Lösung mit 10 Tropfen Eisenchloridlösung und eben so viel Schwefelsäure und entfernt das Jod durch Aufkochen und Einblasen von Luft, worauf man zur Prüfung auf Brom nach obiger Methode schreitet.

Bevor die Lösung weiter auf Chlor geprüft werden kann, muss dieselbe von etwa vorhandenem Jod und Brom befreit werden. Man erhitzt zu diesem Zweck die mit Schwefelsäure und Kaliumchromat versetzte Lösung zum Kochen unter wiederholtem Einblasen von Luft in den Cylinder und überzeugt sich von der vollständigen Entfernung des Jods, beziehungsweise Broms, indem man nochmals 10 Tropfen der Kaliumchromatlösung hinzufügt und wiederum zum Kochen erhitzt. Hierauf versetzt man mit 20 Tropfen einer 5 procentigen Kaliumpermanganatlösung und prüft in der oben beschriebenen Weise durch Nähern eines mit Aetzlauge befeuchteten Glasstabs auf Chlor. Die Gegenwart desselben gibt sich nach einigen Secunden durch eine violette oder rothviolette Färbung der Anilinlösung zu erkennen. Sind noch Spuren von Brom zugegen, so kann anfangs eine orangegelbe Färbung entstehen, die jedoch bei vorhandenem Chlor rasch in Violett übergeht.

In einer späteren Mittheilung empfiehlt Denigès[2]) anstatt der Anilinlösung bei dem Nachweise des Chlors die Anwendung einer Lösung von 40 *g* Phenol und 5 *cc* Anilin in einem Liter Wasser, welche Lösung

[1]) Der bei diesen Reactionen zu verwendende Glasstab wird zweckmässig am Ende zu einer Kugel zusammengeschmolzen.

[2]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. Sér.] **5**, 66.

mit Spuren von Hypochlorit eine schöne blaue Färbung liefert, während Spuren von Brom die Reaction nicht beeinflussen.

Mit Hülfe eines mit Reagentien befeuchteten Glasstabs lassen sich auch andere Verbindungen rasch erkennen, so nitrose Dämpfe mit Schwefelsäure und Diphenylamin, Ammoniak mit Nessler'schem Reagens, schweflige Säure mit Natronlauge und dann mit einer sauren Lösung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium, Schwefelwasserstoff mit Natronlauge und Nitroprussidnatrium etc.

A. Villiers und M. Fayolle[1]) gründen eine Methode zum Nachweis von Salzsäure, beziehungsweise Chloriden, neben Bromiden und Jodiden auf die Eigenschaft des Chlors bei der Einwirkung auf eine saure Anilinlösung gefärbte Oxydationsproducte zu bilden. Jod gibt unter gleichen Umständen eine farblose und lösliche Verbindung, während Brom einen vollkommen weissen Niederschlag erzeugt.

Zur Bereitung der Anilinlösung versetzt man 400 *cc* einer gesättigten wässrigen Lösung von farblosem Anilin mit 100 *cc* Eisessig; eine solche Lösung scheint in gelber Flasche lange Zeit farblos zu bleiben.

Man bringt die zu prüfende Lösung in einem Kölbchen auf ein Volumen von 10 *cc*, fügt 5 *cc* einer Mischung gleicher Theile Schwefelsäure und Wasser hinzu, versetzt mit 10 *cc* einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung und erwärmt gelinde. Die sich entwickelnden Dämpfe leitet man in 3—5 *cc* der essigsauren Anilinlösung, welche sich in einem Probircylinder befinden, den man durch Eintauchen in kaltes Wasser abkühlt. Ist Chlor in irgend erheblicher Menge vorhanden, so gibt sich dasselbe durch Bildung eines schwarzen Niederschlags oder einer schwarzen Färbung zu erkennen. Kleine Mengen von Chlor bilden eine blaue Färbung, welche in der Kälte langsam und in der Wärme rasch in eine rothe oder rothviolette Färbung übergeht. In Abwesenheit von Jod und Brom lässt sich auf diese Weise noch 0,1 *mg* Salzsäure nachweisen.

Vorhandenes Jod wird bei der angeführten Behandlung vollständig oxydirt und geht nicht in das Destillat über. Das mit übertretende Brom erzeugt in der Anilinlösung, wie bereits erwähnt, einen weissen Niederschlag, welcher durch freies Chlor, ebenso wie die Lösung, gefärbt wird. In Gegenwart von Brom bildet sich jedoch zugleich Chlorbrom, welches nicht wie Chlor reagirt und die Empfindlichkeit der Reaction

---

[1]) Compt. rend. **118**, 1152.

beträchtlich vermindert. Immerhin gelang es den Verfassern neben 0,05 *g* Jodwasserstoffsäure und 0,05 *g* Bromwasserstoffsäure noch 0,003 *g* und sogar 0,001 *g* Chlorwasserstoffsäure nachzuweisen; in dem letzteren Falle trat die röthliche Färbung jedoch erst nach einiger Zeit ein.

Die Genauigkeit der Reaction wird auch durch das Vorhandensein einer grösseren Menge von Ammonsalzen beeinträchtigt, doch können solche durch eine vorherige Behandlung leicht entfernt werden. Um die Bildung von Chlorbrom zu vermeiden und der Reaction auch in Gegenwart von Brom eine grössere Empfindlichkeit zu geben, verfahren Villiers und Fayolle[1]) in folgender Weise: Die Wasserstoffsäuren der Halogene werden zunächst mit Silberlösung gefällt, der Niederschlag wird ausgewaschen und in einer kleinen Flasche mit 10 *cc* Wasser und 1 *cc* reinem Ammoniak einige Minuten lang digerirt. Handelt es sich darum, Spuren von Salzsäure nachzuweisen, so ist die Behandlung mit dem verdünnten Ammoniak einige Stunden lang fortzusetzen. Die ammoniakalische Lösung, welche neben Spuren von Bromsilber das gesammte oder fast das gesammte Chlorsilber enthält, wird durch ein Filter abgegossen und so lange zum Kochen erhitzt, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden ist. Hierauf versetzt man mit Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss, erhitzt zum Sieden, bis das Volumen der Flüssigkeit etwa 10 *cc* beträgt, filtrirt und sammelt das Filtrat in einem Kolben, in welchem man alsdann die Prüfung auf Chlorwasserstoffsäure in der oben beschriebenen Weise vornimmt.

Es ist hierbei die Verwendung von Korkstopfen auszuschliessen und ein Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen zu benutzen, in welchen die Glasröhre, welche die Verbindung mit der Vorlage vermittelt, eingeschmolzen ist. Ebenso müssen die zur Anwendung kommenden Reagentien vollständig chlorfrei sein, was durch Ausführung eines blinden Versuchs festzustellen ist.

Nach der angeführten Methode gelingt der Nachweis der geringsten Mengen von Chlor in den Jodiden und Bromiden, in der Jodwasserstoff- und der Bromwasserstoffsäure, sowie im Jod und im Brom, nachdem man die letzteren durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in die entsprechenden Wasserstoffsäuren übergeführt hat. Auch lassen sich irgend erhebliche Mengen von Chlor im Brom direct nachweisen, wenn man Bromwasser in die essigsaure Anilinlösung eingiesst, wobei sich vorhandenes Chlor durch die Farbe des Niederschlags zu erkennen gibt.

---

[1]) Compt. rend. **118**, 1204.

Die Anwendung der Methode setzt die Abwesenheit von Cyanwasserstoffsäure voraus, da dieselbe das vorhandene Chlor ganz oder theilweise verdecken kann. Man entfernt daher in einem solchen Falle zunächst die Cyanwasserstoffsäure, indem man die mit Schwefelsäure versetzte Lösung concentrirt. Doppelcyanide, wie zum Beispiel die Ferrocyanverbindungen, werden in einem Destillationsapparate mit Schwefelsäure erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen; der Rückstand wird nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und die Destillation wiederholt, worauf man die vereinigten Destillate entsprechend concentrirt und zur weiteren Prüfung verwendet.

Villiers und Fayolle[1]) haben weiter die Beobachtung gemacht, dass die Empfindlichkeit der beschriebenen Reaction abhängig ist von dem Anilin, welches zur Bereitung der Reactionsflüssigkeit benutzt wurde. Während bei reinem Anilin durch Spuren von Chlor eine braune und undeutliche Färbung hervorgerufen wurde, zeigten die geringsten Spuren von Chlor mit gewissen Anilinen des Handels eine anfangs schön blaue, dann intensiv rothe Färbung. Die letztere Farbenreaction ist nach den Verfassern durch einen Gehalt des Anilins an Orthotoluidin bedingt, und man erhält dementsprechend bei dem Nachweis des Chlors weit schönere und schärfere Reactionen, wenn man das Anilin durch Orthotoluidin ersetzt. Die Anwendung des letzteren hat jedoch den Nachtheil, dass der durch Brom erzeugte Niederschlag, selbst bei vollständiger Abwesenheit von Chlor, nicht vollkommen weiss ist. Dieser Schwierigkeit begegnen die Verfasser, indem sie eine Lösung verwenden, welche zugleich Anilin und Orthotoluidin enthält. 100 *cc* einer gesättigten wässrigen Lösung von farblosem Anilin und 20 *cc* einer eben solchen Lösung von Orthotoluidin werden mit 30 *cc* Eisessig versetzt. Wird diese Reactionsflüssigkeit im Ueberschusse angewandt (5 *cc* auf 0,1 *g* der Halogenverbindungen), so bildet das Brom in Abwesenheit von Chlor einen vollständig weissen Niederschlag. Vorhandenes Chlor wird durch eine schön blaue, nach einiger Zeit rothviolett werdende Färbung angezeigt und gibt eine stets gleichmässige und schärfere Reaction als bei Verwendung einer essigsauren Lösung von reinem Anilin.

Bei dem qualitativen Nachweis der Bromwasserstoffsäure neben Jodwasserstoffsäure mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff empfiehlt es sich, zunächst das vorhandene Jod zu entfernen, vor allem, wenn die

---

[1]) Compt. rend. **118**, 1413.

Menge des Broms weniger als den zehnten Theil des Jods beträgt. Zu diesem Zweck versetzen A. Villiers und M. Fayolle[1]) die zu prüfende Lösung, welche keine Salpetersäure enthalten darf, mit so viel Eisenchlorid[2]), dass dessen Menge sicher zur Zersetzung der vorhandenen Jodide ausreicht. Man verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich das in Freiheit gesetzte Jod verflüchtigt, während die Bromwasserstoffsäure unverändert zurückbleibt. Man nimmt mit wenig Wasser auf, scheidet das Eisen durch Versetzen mit einem Alkali ab und prüft das Filtrat nach dem Uebersättigen mit Salzsäure auf Brom, indem man die Lösung in einem Probircylinder tropfenweise mit Chlorwasser versetzt und mit Schwefelkohlenstoff schüttelt.

Bei dem Gang der Analyse wird man zunächst etwa vorhandene Cyanwasserstoffsäure entfernen, wie dies oben bei dem Nachweis des Chlors angegeben wurde, und hierauf mit Silberlösung fällen. Die Silberverbindungen zersetzt man mit Schwefelwasserstoff und verfährt mit der Lösung, nachdem man den Schwefelwasserstoff durch Aufkochen verjagt hat, in obiger Weise.

Ebenso lässt sich auch freies Brom neben Jod nachweisen, wenn man die Halogene zuvor durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Wasser in die Wasserstoffsäuren überführt.

Um Spuren von Jod neben viel Chlor nachzuweisen, versetzt A. Johnstone[3]) die entsprechend vorbereitete Lösung in einem Probircylinder mit einem Tropfen einer gesättigten Lösung von Silbernitrat in reinem starkem Ammoniak. Vorhandenes Jod gibt sich hierbei sofort durch Bildung eines blass gelben Niederschlags von Jodsilber zu erkennen. Das ausgeschiedene Jodsilber wird mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt und das sich bildende freie Jod nachgewiesen, indem man bei geringen Spuren ein bis zwei Tropfen Schwefelkohlenstoff zu Hülfe nimmt.

Zur Trennung der Halogene und zum Nachweis derselben neben einander versetzt M. Forbes[4]) eine Lösung von Jodkalium, Bromkalium und

---

[1]) Comptes rendus **118**, 1265.

[2]) Die Eisenchloridlösung darf kein freies Chlor enthalten, was sich leicht erkennen lässt, wenn man dieselbe mit Bromkalium und Schwefelkohlenstoff behandelt.

[3]) Chem. News **62**, 153 und 169.

[4]) Chem. News **64**, 112.

Chlornatrium in einem Reagenscylinder mit Manganhyperoxyd und Essigsäure; bei gelindem Erwärmen wird hierbei Jod frei. Nach vollständiger Entfernung des Jods wird das vorhandene Brom durch gelindes Erwärmen mit Salpetersäure nachgewiesen. Lässt man hierauf die von Jod und Brom befreite Lösung erkalten und versetzt vorsichtig mit Schwefelsäure, so bildet sich beim Erwärmen freies Chlor.

D. S. Macnair[1]) benutzt zum Nachweise des Broms und Chlors neben Jod die Thatsache, dass frisch gefälltes, feuchtes Jodsilber beim Erwärmen mit Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure kein freies Jod liefert, sondern Silberjodat bildet, welches sich bei dem Verdünnen und Abkühlen der Lösung mit etwas Silberbichromat abscheidet, während aus Brom- und Chlorsilber unter gleichen Umständen Silbersulfat und freies Brom, beziehungsweise Chlor, resultiren.

Man fällt daher die zu untersuchende Lösung mit überschüssigem Silbernitrat, filtrirt ab und erhitzt den ausgewaschenen Silberniederschlag mit gepulvertem Kaliumbichromat und etwas concentrirter Schwefelsäure. Hierbei gibt sich vorhandenes Chlorid oder Bromid selbst in Gegenwart sehr grosser Mengen von Jodid durch die Bildung von freiem Chlor oder Brom zu erkennen.

Zum mikrochemischen Nachweis von Jod empfiehlt G. Denigès[2]) die zu untersuchende Flüssigkeit mit Lauge bis zur schwach alkalischen Reaction zu versetzen, wozu bei neutralen Flüssigkeiten ein Tropfen genügt, dann 5 bis 6 Tropfen einer 10procentigen wässrigen Acetonlösung und tropfenweise Alkalihypochloritlösung zuzufügen. Bei Anwesenheit selbst minimaler Mengen von Jodiden entsteht eine weissliche Trübung, die sich bald zu lichtgelben Körnchen (von Jodoform) verdichtet. Jodate können gleichfalls nachgewiesen werden, wenn man dieselben vorher durch Zusatz von Natriumhyposulfit in Jodide überführt.

W. H. Seamon[3]) versetzt zum Nachweise des Jods die Lösung mit ein oder zwei Tropfen Platinchloridlösung. In Gegenwart von Jodiden bildet sich hierbei Platinjodid, welches sich durch eine schön rothe Färbung der Lösung zu erkennen gibt; bei grösseren Mengen von Jodid färbt sich die Lösung schwarz, unter Abscheidung eines bräunlichen Niederschlags. Die sehr empfindliche Reaction wird am

[1]) Chem. News **66**, 5.

[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. **28**, 499; Zeitschrift des allgem. österreich. Apotheker-Vereins **48**, 111.

[3]) Journal of analytical chemistry **3**, 270.

besten in neutraler oder schwefelsaurer Lösung ausgeführt, da sowohl freie Salzsäure, als auch freies Ammoniak oder Kali die Anwendung eines grossen Ueberschusses von Platinchlorid erforderlich machen.

Lyman F. Kebler[1]) wendet zum Nachweise von Jod, Brom und Chlor die folgende Methode an: Man versetzt die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht und erwärmt gelinde. Hierbei werden vorhandene Jodide zersetzt und das frei werdende Jod lässt sich in der abgekühlten Lösung mit Hülfe einiger Tropfen Schwefelkohlenstoff leicht erkennen; nimmt der Schwefelkohlenstoff keine Jodfärbung, sondern eine gelbbraune Farbe an, so ist ein Bromid vorhanden. Im Falle Jod zugegen ist, fügt man etwas mehr Salpetersäure hinzu, erhitzt kurz zum Kochen und prüft einen Theil der erkalteten Lösung mit Schwefelkohlenstoff, ob das Jod vollständig entfernt ist. Nach der Verflüchtigung des Jods nimmt der Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Bromid eine gelbbraune Farbe an. Auch das Brom wird hierauf durch Kochen der Lösung mit etwas mehr Salpetersäure entfernt und dessen vollständige Verflüchtigung durch Prüfung mit Schwefelkohlenstoff nachgewiesen. Man prüft schliesslich in der von Jod und Brom freien Lösung in bekannter Weise mit Silberlösung auf Chloride.

J. Torrey[2]) empfiehlt für den gleichen Zweck die Methode von E. Hart[3]) mit unbedeutenden Abänderungen. Derselbe prüft die bei der Destillation entweichenden Dämpfe unter Verwendung von Stärkepapier auf Jod und benutzt in derselben Weise Jodkaliumstärkepapier bei dem Nachweise des Broms.

Zur Trennung und zum Nachweis der Sulfide, Cyanide, Ferrocyanide, Ferridcyanide, Chloride, Bromide und Jodide neben einander empfehlen J. S. C. Wells und H. T. Vulte[4]) die folgende Methode:

Vorhandener Schwefelwasserstoff wird zunächst durch Auskochen entfernt und derselbe in den entweichenden Dämpfen mit Bleipapier nachgewiesen. Alsdann fügt man Natriumbicarbonat hinzu und bringt in einem Destillationsapparate zur Trockne. In dem Destillate, welches in Kalilauge aufgefangen wird, prüft man in bekannter Weise auf Cyanwasserstoffsäure. Den Destillationsrückstand löst man in Wasser

[1]) Journal of analytical and applied chemistry **6**, 569.
[2]) Journal of analytical and applied chemistry **6**, 667.
[3]) Diese Zeitschrift **24**, 182.
[4]) School of Mines Quarterly **10**, 3. — The Analyst **14**, 169.

und fügt Kupfervitriollösung im Ueberschusse hinzu. Der entstehende Niederschlag kann Ferro- und Ferridcyankupfer enthalten und ist auf die entsprechenden Verbindungen in der ursprünglichen Lösung mit Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalz zu prüfen. Zur Entdeckung von Jod, Brom und Chlor in dem Filtrate wenden die Verfasser die Methode von E. Hart[1]) an. Das Filtrat wird mit einer concentrirten Lösung von Eisenammoniakalaun versetzt, das ausgeschiedene Jod in einem kleinen Destillationsapparate ausgetrieben und in Stärkelösung aufgefangen. Nach Entfernung des Jods wird ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure und etwas Kaliumpermanganatlösung zugefügt, das in Freiheit gesetzte Brom abdestillirt und in dem bromfreien Rückstande mit Salpetersäure und Silbernitrat auf Chlor geprüft.

Die bereits erwähnten, von Gooch vorgeschlagenen, indirecten Bestimmungsmethoden für Jod und Brom neben Chlor haben P. Jannasch und K. Aschoff[2]) durch Anbringen geeigneter Modificationen in einer Weise umgestaltet, welche ermöglicht das nach dem Gooch'schen Verfahren in Freiheit gesetzte Jod, beziehungsweise Brom, aufzufangen und direct zu bestimmen.

Jannasch und Aschoff benutzen einen Glaskolben von etwa 2 Liter Inhalt, der mit einem Hohlglasstöpsel verschlossen ist, durch welchen eine Glasröhre bis nahe zum Boden des Kolbens führt, während ein zweites Rohr an den Hohlglasstöpsel zunächst stumpfwinkelig angesetzt ist, um ein Ueberspritzen der siedenden Flüssigkeit zu verhindern. In den Kolben bringt man das zu untersuchende Gemenge von Jodkalium, Bromkalium und Chlornatrium (circa 0,3 *g* von jedem Salz), verdünnt mit Wasser auf ungefähr 750 *cc* und versetzt mit 5 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 1). Alsdann gibt man zu der kalten Flüssigkeit eine Lösung von 1 *g* reinem Natriumnitrit in 10 *cc* Wasser, worauf man den Kolben sofort verschliesst. Das stumpfwinkelig an den Hohlglasstöpsel angesetzte, aber dann rechtwinkelig umgebogene Ableitungsrohr des Kolbens wird in einen möglichst tiefen Glascylinder von etwa 500 *cc* Inhalt eingeführt, welcher eine Mischung von 50 *cc* reiner Natronlauge und 50 *cc* Wasserstoffsuperoxyd enthält. An diesen Cylinder ist ein gleichfalls mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd beschickter Kolben angeschlossen. In der von den Verfassern gewählten Vorlageflüssigkeit wird das Jod sofort in Jodnatrium übergeführt.

1) Diese Zeitschrift **24**, 182.

2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **1**, 144 und 245.

Nachdem man den Cylinder in kaltes Wasser eingestellt hat, lässt man in den Kolben durch die bis fast auf den Boden reichende Röhre einen Dampfstrom eintreten und fährt hiermit so lange fort, bis alles Jod übergetrieben und die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Nun wird der Cylinder vorsichtig entfernt, das Eintauchende der Röhre abgespritzt und erst dann der Dampfstrom unterbrochen, damit kein Zurücksteigen der Vorlageflüssigkeit stattfinden kann. Der Inhalt der beiden Vorlagen wird in eine Porzellanschale gebracht und dieselbe nach weiterem Zufügen von 50 *cc* Wasserstoffsuperoxyd bedeckt auf dem Wasserbade erwärmt, um vorhandenes Natriumnitrit möglichst vollständig zu oxydiren. Nach einigen Stunden versetzt man die alkalische Flüssigkeit so lange mit Silberlösung, bis die anfangs dunkele Farbe des Niederschlags nicht mehr in Gelb übergeht, was die vollständige Umwandlung des Natriumjodids in Silberjodid anzeigt. Die erhaltene Fällung säuert man mit Salpetersäure an und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, worauf man heiss abfiltrirt, trocknet, verascht, schmilzt und wägt. Ein Erkaltenlassen der Flüssigkeit ist zu vermeiden, da sich unter Umständen eine geringe Menge Silbernitrit dem Niederschlage beimischt, welches sich durch Auswaschen nur schwer wieder entfernen lässt.

Um das Brom in ähnlicher Weise bestimmen zu können, bewirkten die Verfasser die Zersetzung der Bromide mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von freier Essigsäure und etwas Natriumacetat, wobei sämmtliches Brom frei wird, während eine Lösung von Chlornatrium unter gleichen Verhältnissen kein Chlor entwickelt. Der in dem Kolben befindliche Destillationsrückstand wird zunächst mit chlorfreier Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und die Flüssigkeit auf etwa 50 *cc* eingedampft. Hierauf wird dieselbe wieder in den Kolben zurückgebracht und nach dem Erkalten mit 60 *cc* verdünnter, chemisch reiner Essigsäure (1 : 3 Wasser), sowie mit einer concentrirten Lösung von 1—1,5 *g* Kaliumpermanganat versetzt. Nachdem man die wie oben beschickten Vorlagen mit dem Kolben verbunden hat, leitet man einen Dampfstrom durch die Gefässe, während man den Kolben zugleich mit zollhoher Flamme erhitzt. Die Destillation dauert im Ganzen $^3/_4$ bis $^5/_4$ Stunden, worauf der Apparat auseinander genommen und der Inhalt der Vorlagen in eine Porzellanschale entleert wird. Nach längerem Erwärmen wird das Brom mit einer Mischung von Silberlösung und Salpetersäure (10procentige Silberlösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Sal-

petersäure) gefällt, die Fällung 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das Bromsilber heiss abfiltrirt und bestimmt.

Bevor die Bestimmung des Chlors in dem Destillationsrückstande vorgenommen werden kann, müssen die vorhandenen Manganverbindungen abgeschieden werden. Man erwärmt daher die Lösung mit Natronlauge und etwas Alkohol und filtrirt den sich abscheidenden Manganniederschlag ab, welcher mit lauwarmem Wasser ausgewaschen wird. Als vortheilhafter erwies es sich, die Abscheidung des Mangans mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd zu bewirken und den Niederschlag mit einer heissen einprocentigen Natriumnitratlösung auszuwaschen, um ein Durchlaufen des Niederschlags zu vermeiden. Das klare Filtrat wird schliesslich mit Salpetersäure angesäuert und mit Silberlösung gefällt.

Die Verfasser erzielten bei Anwendung dieser Methode sehr günstige Resultate. Bei den ersten Versuchen zeigte sich zwar bei der Bestimmung des Broms ein Verlust von 0,5 bis 0,6 Procent, der jedoch nur der Verwendung einer nicht genügend reinen Essigsäure zuzuschreiben war und bei der späteren Anwendung eines chemisch reinen Präparats sich nicht mehr zeigte.

Aehnliche Versuche zur Bestimmung des Broms hat bereits E. Berglund[1]) gemacht, welcher die Bromide durch ein Gemisch von Kaliumbisulfat und Kaliumpermanganat zersetzte und das freie Brom in der Kälte durch mehrstündiges Einleiten eines Luftstromes aus der Lösung entfernte.

G. Weiss[2]) wendet zur Austreibung des Jods mässig concentrirte neutrale Ferrisulfatlösung und dann zur Verflüchtigung des Broms Permanganat an. Unter Durchleiten eines Luftstromes wird hierbei aus der auf 50—60° C. erwärmten Lösung das Brom gewöhnlich vor Ablauf einer Stunde vollständig entfernt.

John Tsawoo White[3]) empfiehlt die Anwendung von Aluminiumsulfat und Kaliumpermanganat. Man versetzt die neutrale, Chlor, Brom und Jod enthaltende Lösung mit 1 *g* Kaliumpermanganat und 5 *cc* einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Aluminiumsulfatlösung und bringt das Volumen auf 50 *cc*. Hierauf wird das in Freiheit gesetzte

---

[1]) Diese Zeitschrift **24**, 184.
[2]) Repert. d. analyt. Chemie **5**, 238.
[3]) Chem. News **57**, 283 und **58**, 229.

Brom unter Durchleiten von reiner Kohlensäure abdestillirt und in vorgelegter Jodkaliumlösung aufgefangen. Das freie Jod bestimmt man mit Natriumthiosulfat.

Eine gleichzeitige Zersetzung vorhandener Jodide und Chloride findet nicht statt.

In ähnlicher Weise lässt sich auch das Chlor neben Brom und Jod bestimmen, wenn man zunächst das Brom nach obiger Methode austreibt und dann die Zersetzung der Chloride mit Kalium permanganat und Schwefelsäure bewirkt. Man versetzt die Lösung mit 1 *g* Kaliumpermanganat und 5 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) und bringt auf 50 *cc*. Man erhitzt alsdann gelinde in einem Strome von Kohlensäure und fängt das freie Chlor in Jodkaliumlösung auf. Nach 15 Minuten ist die Destillation meist beendet; um in dieser Hinsicht sicher zu sein, kann man die Lösung nochmals erhitzen und neue Jodkaliumlösung vorlegen. Die angeführten Mengenverhältnisse genügen, um etwa 0,1 *g* Chlor überzudestilliren.

White empfiehlt das Verfahren auch dann zur quantitativen Bestimmung des Chlors, wenn kein Brom zugegen ist.

Durch eine Combination beider Methoden gelingt es, in ein und derselben Lösung das Brom und das Chlor nacheinander zu bestimmen. Das angewandte Aluminiumsulfat muss alsdann selbstverständlich chlorfrei sein, anderenfalls der Chlorgehalt desselben zu bestimmen und in Abzug zu bringen ist. Etwa vorhandene Jodide werden durch das Permanganat in Jodat übergeführt und bleiben bei der Destillation zurück.

G. Vortmann[1]) hat gezeigt, dass Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure die Jodide und Bromide zersetzen, Chloride dagegen unzersetzt lassen; Mangansuperoxyd und Essigsäure zersetzen bei gehöriger Verdünnung leicht Jodide, greifen jedoch Bromide und Chloride nicht an.

Nach Cavazzi[2]) lässt sich auch durch Baryumsuperoxyd und verdünnte Schwefelsäure aus einer Lösung, welche viel Chlorid und wenig Bromid enthält, bei 100° C. alles Brom austreiben.

R. Engel[3]) bewirkt die Trennung von Chlor und Brom mit Hülfe von Ammoniumpersulfat. Diese von Berthelot hergestellte Verbindung, welche gegenwärtig in reinem Zustande dargestellt wird, zersetzt die Bromide, ohne auf die Chloride einzuwirken, vorausgesetzt, dass die Lösung genügend verdünnt ist.

---

1) Diese Zeitschrift **22**, 565 und **25**, 172.
2) Gazz. chim. **13** 174.
3) Compt. rend. **118**, 1263.

Man löst das Gemenge von Alkalibromid und -Chlorid in 150 bis 200 *cc* Wasser und fügt 3—5 *g* Ammoniumpersulfat zu. Alsdann erwärmt man auf 70 - 80° C. und leitet einen Luftstrom durch die Lösung, welcher in etwa einer Stunde alles Brom in die Vorlage überführt. Das Brom wird in einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure aufgefangen und entweder gewichtsanalytisch als Bromsilber bestimmt oder nach Zerstörung der überschüssigen schwefligen Säure und Neutralisation der Flüssigkeit durch Titration mit Silberlösung ermittelt. Es ist rathsam, das Brom in schwefliger Säure aufzufangen und nicht in Jodkaliumlösung, weil der bei der Zersetzung des Persulfates in der Wärme sich entwickelnde Sauerstoff Spuren von Ozon oder vielleicht Persulfosäureanhydrid enthält, welche beide auf Jodkalium reagiren.

Lässt man unter den angegebenen Verhältnissen Ammoniumpersulfat auf eine Lösung von reinem Chlornatrium einwirken und leitet die durchstreichende Luft durch Silberlösung, so bildet sich nach einiger Zeit eine minimale Trübung, von welcher der Verfasser jedoch nicht feststellen konnte, ob dieselbe durch eine Spur Brom, durch Chlorwasserstoffsäure oder Chlor hervorgerufen wurde.

Das Ammoniumpersulfat kann auch dazu dienen, um das Jod aus den Jodiden in Gegenwart von Bromiden und Chloriden abzuscheiden. In der Kälte und in Gegenwart von Natriumacetat wird sämmtliches Jod durch das Persulfat abgeschieden, ohne dass die geringste Menge Brom oder Chlor in Freiheit gesetzt wird. Durch Erwärmen lässt sich jedoch das Jod nicht entfernen, da sich dann eine gewisse Menge Jodsäure bildet. Dagegen kann das Jod in der Kälte mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und durch Titration mit Natriumhyposulfit bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Broms im Seewasser versetzt man nach F. Gutzkow[1]) 250 *cc* des filtrirten Seewassers mit einem oder zwei Tropfen Schwefelsäure und fügt 100 *cc* einer 25 *g* Kupfervitriol enthaltenden Lösung hinzu. Man lässt aus einer Bürette Natriumsulfitlösung zufliessen, bis der entstehende braune Niederschlag sich nur schwer löst und die Lösung durch sich abscheidende Krystalle von Kupferbromür getrübt erscheint. Die Trübung nimmt bald zu, indem sich auch Kupferchlorür mit ausscheidet. Die Flüssigkeit wird auf 40° C. erwärmt; nach dem Erkalten wird wiederum Natriumsulfitlösung, etwa ein Drittel der zuvor

[1]) Chem. News **58**, 190.

gebrauchten Menge, hinzugefügt und auf 70° C. erhitzt, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit wieder erscheint. Die erkaltete Lösung bleibt verschlossen stehen, bis sich der Niederschlag vollständig abgeschieden hat. Die Lösung lässt sich vollkommen klar abziehen und kann in derselben nochmals in der gleichen Weise eine Fällung erzeugt werden, welche weiter durch Behandlung mit Zink und Salzsäure auf einen etwaigen Bromgehalt zu prüfen ist.[1])

Den Niederschlag, welcher neben einer grösseren Menge von Kupferchlorür sämmtliches Brom als Kupferbromür enthält, zersetzt der Verfasser durch Behandlung mit Zink und etwas Salzsäure und bestimmt in der Lösung das Brom durch Titration mit Natriumhypochlorit unter Anwendung von Chloroform, wobei derselbe ein sogenanntes fractionirtes Verfahren anwendet, welches im wesentlichen mit einer vorläufigen Bestimmung des Broms in einem aliquoten Theile der Flüssigkeit übereinstimmt.

Ueber die Bestimmung der Halogene werden wir in dem nächsten Hefte weiter zusammenfassend berichten.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **P. Dobriner.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Unter dem Titel: Chemische Präparatenkunde von Dr. Adolf Bender und Dr. Hugo Erdmann[2]) ist in zwei Bänden ein Werk erschienen, dessen zweiter, jetzt herausgekommener Theil die von Hugo Erdmann bearbeitete Anleitung zur Darstellung organischer Präparate umfasst.

Wenn auch an dieser Stelle der wesentliche Inhalt dieses Buches nicht zum Gegenstand der Besprechung gemacht werden kann, so wollen wir doch nicht unterlassen, um deswillen auch hier auf dasselbe aufmerksam zu machen, weil es sowohl in Bezug auf die Operationen in

---

[1]) Bei Anwendung der Methode auf eine andere Salzlösung versetzte Gutzkow dieselbe mit etwa drei Theilen Kupfervitriol auf einen Theil vorhandenes Chlornatrium, wobei sämmtliche gelöste Salze als Chlornatrium angenommen wurden.

[2]) Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1894.

dem allgemeinen Theile, als auch hinsichtlich der Prüfung, Identitätsfeststellung und Gehaltsbestimmung der einzelnen beschriebenen Präparate viele auch dem analytischen Chemiker äusserst werthvolle Angaben enthält.

Ueber Amido- und Nitrobenzoësäuren hat Oechsner de Coninck[1]) seine Studien zusammengefasst. Der grösste Theil der Arbeit ist schon früher in den Comptes rendus veröffentlicht worden, und haben wir darüber seiner Zeit schon referirt.[2]) Es erübrigt uns nur, im Folgenden die für die Löslichkeit der oben erörterten Säuren in verschiedenen Agentien festgestellten Werthe mitzutheilen.

Der Verfasser bestimmte stets diejenige Menge Säure, die innerhalb 2 Stunden in 10 *cc* des Lösungsmittels zur Lösung gelangte.

Lösungsmittel.	Amidobenzoësäuren		
	Ortho-	Meta-	Para-
Salzsäure[3])	t = 10,9° 0,929 *g*	t = 9,7° 0,283 *g*	t = 9,2° 0,980 *g*
Bromwasserstoffsäure	t = 11,0° 0,1753 *g*	t = 11° 0,0504 *g*	t = 10° 0,0751 *g*
Jodwasserstoffsäure	t = 10,8° 0,589 *g*	t = 10,8° 0,574 *g*	t = 10,4° 1,193 *g*
Verdünnte Salpetersäure	t = 8,6° 0,8775 *g*	t = 9,5° 0,1950 *g*	t = 8° 0,1484 *g*
Verdünnte Schwefelsäure	t = 5° 0,380 *g*	t = 5,6° 0,336 *g*	t = 5,8° 0,382 *g*
Stark verdünnte Essigsäure	t = 7,3° auch bei 10° 0,0370 *g*	t = 12,5° 0,0764 *g*	t = 10° 0,0454 *g*
Eisessigsäure	t = 13,6° 0,8965 *g*	t = 10° 0,778 *g*	t = 12,5° 0,810 *g*
Ammoniak, verdünnt	t = 12,5° 1,1557 *g*	t = 11,2° 1,3895 *g*	t = 11,4° 1,1486 *g*

[1]) Annales de Chimie et de Physique (7. série) 528.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 569; **32**, 233; **33**, 468 und **34**, 226.
[3]) Es ist sehr bedauerlich, dass der Verfasser keine Angaben über die Concentration der lösenden Agentien gemacht hat. W. F. u. P. D.

Lösungsmittel.	Nitrobenzoësäuren		
	Ortho-	Meta-	Para-
Kalkwasser, verdünnt . .	t = 11,8 ° 0,079 *g*	t = 11,6 ° 0,082 *g*	t = 11,8 ° 0,076 *g*
Barytwasser, concentrirt .	t = 13,5 ° 0,0060 *g*	t = 11,8 ° 0.2573 *g*	t = 12,8 ° 0,1842 *g*
Ligroin, Siedepunkt 35—65 °	Bei Temperaturen von 0—13 ° löste dieses Agens keine Spur der drei Säuren.		
Benzol	t = 11,4 ° 0,0180 *g*	t = 0 – 11,5 ° Keine Lösung.	t = 12,8 ° 0,006 *g*
Schwefelkohlenstoff . . .	t = 10,9 ° 0,0200 *g*	t = 10,8 ° 0,0020 *g*	t = 9,5 ° 0,0010 *g*
Essigäther	t = 10 ° 1,1690 *g*	t = 10,8 ° 0,1124 *g*	t = 9,5 ° 0.7048 *g*
Aethyläther	t = 6,8 ° 1,6050 *g*	t = 5,6 ° 0.1810 *g*	t = 5,8 ° 0,8210 *g*
	t = 2,7 ° 1,0840 *g*	t = 2,7 ° 0,1700 *g*	t = 2,7 ° 0,6414 *g*
Destillirtes Wasser . . .	t *g* 13,8 . . . 0,0350 13,1 . . . 0,0345 13,6 . . . 0,0352 12,2 . . . 0,0340 12,5 . . . 0,0340 12.6 . . . 0,0341	t *g* 13.6 . . . 0,0560 13.6 . . . 0,0570 13,6 . . . 0,0573 14,2 . . . 0,0580 14,7 . . . 0,0584 14.9 . . . 0,0590	t *g* 12,3 . . . 0,0333 12,7 . . . 0,0335 12,8 . . . 0,0340 12,5 . . . 0,0338
Destillirtes Wasser [1]) . .	t *g* 19,8 ° . . 0,0679 20,5 ° . . 0,0685	t *g* 19,8 ° . . 0,0316 20,5 ° . . 0,0314	t *g* 20,4 . . 0,0038 20,5 . . 0,0044
1 Theil Alkohol, 3 Theile Wasser	t = 11,8 ° 0.0640 *g*	t = 15,7 ° 0,0520 *g*	t = 14,7 ° 0,0055 *g*
Aethyläther	t = 11 ° 2,1580 *g*	t = 10,2 ° 2,5175 *g*	t = 12,5 ° 0,2260 *g*
Benzol	t = 10,6 ° 0,0294 *g*	t = 11,0 ° 0,0795 *g*	t = 12,8 ° 0,0017 *g*
Schwefelkohlenstoff . . .	t = 9,4 ° 0,0012 *g*	t = 8,5 ° 0,0100 *g*	t = 10,3 ° 0,0007 *g*

[1]) Mittel aus je zwei Versuchen.

Lösungsmittel.	Amidobenzoësäuren		
	Ortho-	Meta-	Para-
Ligroin	t = 11,8° Spur	t = 10.6° 0,0013 *g*	t = 8,0° unlöslich
Chloroform	t = 11,0° 0,0455 *g*	t = 10,4° 0.5678 *g*	t = 10,4° 0,0066 *g*
Essigsäure, verdünnt . .	t = 10,7° 0,3270 *g*	t = 9,5° 0,3054 *g*	t = 9,6° 0,0156 *g*
Salzsäure, verdünnt[1]) . .	t = 8,5° 0,0502 *g*	t = 10,2° 0,0299 *g*	t = 9,5° 0.0046 *g*
Aceton	t = 9,7° 1) 4,1528 *g* 2) 4,1486 „	t = 9,2° 1) 4,1540 *g* 2) 4,1495 „	t = 10.0° 1) 0,4550 *g* 2) 0,4536 „
Methylalkohol	t = 10,3° 1) 4,2780 *g* 2) 4,2670 „	t = 10,5° 1) 4,7400 *g* 2) 4,7280 „	t = 9,6° 1) 0,1645 *g* 2) 0.1626 „
Aethylalkohol 90% . . .	t = 10,8° 1) 2,8400 *g* 2) 2,7940 „	t = 11,7° 1) 3 3200 *g* 2) 3,3070 „	t = 9,9° 1) 0,0906 *g* 2) 0,0900 „

Als Hauptresultat der Löslichkeitsbestimmungen für die isomeren Amido- und Nitrobenzoësäuren fasst der Verfasser die Thatsache auf, dass in dem Verhalten gegen das lösende Agens sich stets zwei der Isomeren fast gleichen; so ist zum Beispiel das Lösungsverhältniss von Ortho- und Para-Amidobenzoësäure gegen Salzsäure ein fast gleiches. Bei der Bromwasserstoffsäure dagegen sind es die Meta- und Para-Derivate, die eine grössere Aehnlichkeit zeigen.

Der Verfasser[2]) theilt ferner noch folgende Reactionen der isomeren Amido- und Nitrobenzoësäuren mit. Zur Ausführung derselben bringt man eine geringe Menge der Säure, respective des Säuregemisches, auf ein Uhrglas und fügt tropfenweise das Reagens hinzu.

---

[1]) Mittel aus je zwei Versuchen.
[2]) Comptes rendus **120**, 100.

Reagens.	Amidobenzoësäure Ortho-	Meta-	Para-	Nitrobenzoësäuren.
Unterchlorigsaures Natron, alkalische Lösung	Blutrothe Färbung, sehr empfindlich	Färbung braunroth	Färbung orangeroth	Alle drei Isomeren geben keine Reaction
Unterbromigsaures Natron, alkalische Lösung	tief orangeroth	hell orangeroth	hell orangeroth	Keine Reaction
Unterjodigsaures Natron, alkalische Lösung	orange-roth	tief gelb	hell gelb	Keine ähnliche Reaction. Beim Orthoderivat werden die Krystalle tief gelb gefärbt, aber nicht die Lösung.
Unterchlorigsaures Kali	sehr stark braunroth	stark braunroth	tief orangeroth	Keine Reaction
Unterbromigsaures Kali	hell orangeroth	hell orangeroth	hell orangeroth	Keine Reaction
Unterjodigsaures Kali	rothbraun	tief orangefarben	hell orange	Keine Färbung der Flüssigkeit. Die Krystalle der Orthoverbindung färben sich orangeroth, die der Para-Säure schwach gelb.
Chlorkalk, verdünnte Lösung	tief violette Färbung bald in's Schwarze resp. schmutz. Grüne übergehend, sehr empfindlich	gelbbraun	gelbbraun	Keine Reaction
Eisenchlorid, sehr verdünnte Lösung	Rosafärbung, in weinroth übergehend	gelb	braunroth	Keine Reaction. Die Krystalle der Orthoverbindung werden nach einiger Zeit hellroth gefärbt.

Zum Nachweis von geringen Mengen Oxalsäure bedient sich A. Gunn[1]) einer reinen unoxydirten Lösung von Ferrophosphat. Die-

[1]) Pharm. Journ. and Transactions No. 21, S. 408; durch **Zeitschrift d. allg.** österr Apotheker-Vereins **48**, 75.

selbe nimmt bei Anwesenheit von Oxalsäure eine limonengelbe Farbe an. Als colorimetrische Methode kann diese Reaction zur Bestimmung kleiner Mengen Oxalsäure benutzt werden, auch in Gemischen mit Weinsäure. In alaunhaltigen Gemengen gelingt dagegen die Bestimmung nicht. Die Reaction ist von Interesse für den Nachweis von Oxalsäure in alten Weinsäurelösungen. Durch starke Mineralsäuren wird die Färbung zerstört, von der Temperatur scheint sie unabhängig zu sein.

Antipyrin gibt eine ähnliche Reaction, doch spielt sie mehr in's Röthliche.

Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf die salzsauren Salze des Hydroxylamins respective des Monomethylamins, berichten A. Brochet und R. Cambier[1]. Versetzt man eine Lösung von bekanntem Gehalt an salzsaurem Hydroxylamin mit einem Ueberschuss an wässerigem Formaldehyd, so lässt sich durch eine Titration unter Benutzung von Methylorange als Indicator nachweisen, dass die gesammte Säure des salzsauren Salzes in Freiheit gesetzt ist; es befindet sich keine Spur des Salzes mehr in der Lösung. Wendet man dagegen das salzsaure Hydroxylamin im Verhältniss zum Formaldehyd im Ueberschuss an, so lässt sich durch eine gleiche Titration der Nachweis führen, dass so viel Salzsäure frei gemacht worden ist, als der Menge an Formaldehyd entspricht. Und zwar nach der Gleichung

$$NH_3O + HCl + HCHO = CH_2{:}N\text{-}OH + HCl + H_2O.$$

Es wird hierbei das Formaldoxim gebildet.

Durch eine solche Titration lässt sich daher eine Bestimmung des Formaldehyds bewirken.

Als Indicator muss Methylorange angewandt werden, gegen welches freies Hydroxylamin alkalisch, dessen Salze dagegen neutral reagiren. Die Anwendung von Phenolphtaleïn ist hier ausgeschlossen, da bekanntlich mittelst dieses Indicators sich die Salze des Hydroxylamins so titriren lassen, als ob nur die freie Säure vorhanden wäre.[2]

Schon R. Scholl[3] hat angegeben, dass das Polymere des Formaldoxims, das Trioximidmethylen $(CH_2NOH)_3$, sich beim Erhitzen in Wasser und Blausäure umsetze und bei der Reduction Monomethylamin liefere. Die Verfasser haben nun gefunden, dass man diese Reaction leicht beim

[1] Comptes rendus **120**, 449.

[2] Vergl. diese Zeitschrift **30**, 630.

[3] Ber. d. deutsch chem. Gesellsch zu Berlin **24**, 576.

Kochen von Lösungen des Formaldehyds mit Salzen des Hydroxylamins, gleichgültig ob bei Gegenwart von freier Säure oder von freiem Alkali, erhalten könne. Das Auftreten der Blausäure lässt sich in bekannter Weise constatiren.

Diese Reaction kann zum Nachweis selbst von Spuren Formaldehyd dienen und ist nur für diesen Aldehyd charakteristisch.

Die anderen Aldehyde liefern hierbei Nitrile.

Das Monomethylamin reagirt gegen Phenolphtaleïn und Methylorange alkalisch, dessen Salze zeigen eine neutrale Reaction. Lässt man nun auf salzsaures Monomethylamin überschüssigen Formaldehyd einwirken, so zeigt eine Titration unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator an, dass eine dem salzsauren Monomethylamin entsprechende Menge Säure frei geworden ist und sich nichts von dem Salze in Lösung befindet.

Wird dagegen auf Formaldehyd ein Ueberschuss von salzsaurem Monomethylamin zur Reaction gebracht, so wird auch die Lösung sauer. Die Säure lässt sich vermittelst Phenolphtaleïns bestimmen. Deren Menge hängt von der benutzten Quantität Formaldehyd ab, jedoch tritt dieser niemals vollständig in Reaction. Will man dagegen Methylorange als Indicator benutzen, gegen welchen, wie schon oben erwähnt, die Salze des Monomethylamins sich neutral verhalten, so findet man, dass die Lösungen stets neutral reagiren, unter welchen Verhältnissen auch immer Formaldehyd und salzsaures Monomethylamin in Reaction getreten sind. Die Verfasser folgern hieraus, dass im Gegensatze zum Verhalten beim Hydroxylamin, die Säure nicht frei wird, sondern an eine schwache Base gebunden ist, welche neutral gegen Phenolphtaleïn, dagegen alkalisch gegen Methylorange reagirt.

Die beiden Verfasser haben die bei 166° siedende Base isolirt, nach deren Angabe ist dieselbe das Trimethyltrimethylentriamin $(CH_3-N=CH_2)_3$. In Bezug auf die zum Beweise hierfür gebrachten Belege etc. müssen wir auf die Originalarbeit verweisen.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber einige Ausnahmen der Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode. Die Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung scheint nicht anwendbar zu sein für die Ermittelung des Stickstoffgehaltes in den Platinverbindungen von

Ammoniakbasen. Delépine[1]) erhielt bei der Untersuchung des Doppelsalzes von Platinchlorid und salzsaurem Trimethylamin bedeutend zu niedrige Werthe für den Gehalt an Stickstoff. Der Verfasser glaubt den Verlust an Stickstoff der Einwirkung des Chlors auf das Platinat zuschreiben. zu müssen

$$PtCl_6(NH_4)_2 + 3\,Cl_2 = PtCl_4 + 8\,HCl + 2\,N.$$

Das Chlor ensteht bekanntlich leicht durch die Zersetzung des Platindoppelsalzes.

Die Jodlbaur'sche Modification der Kjeldal'schen Methode zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs scheint nicht stets zu genauen Resultaten zu führen. E. Haselhoff[2]) fand bei der Untersuchung von Guano häufig zu niedere Resultate, trotzdem er die von Süllwald[3]) vorgeschlagenen Cautelen befolgte. Auch wurden von verschiedenen Analytikern ziemlich differirende Zahlen erhalten. Die Ursache dieser Erscheinung konnte nicht ermittelt werden. Bis zur Klärung dieses Umstandes schlägt der Verfasser vor, dem Guano zunächst mit Wasser den Salpeter- und Ammoniakstickstoff zu entziehen. Im Filtrate bestimmt man die Gesammtmenge beider nach Ulsch[4]); und in dem auf dem Filter verbliebenen Rückstand wird der organisch gebundene Stickstoff in üblicher Weise nach Kjeldahl bestimmt. Eine Addition der beiden erhaltenen Resultate ergibt den Gesammtstickstoff im Guano.

Gegen diese Modification lässt sich theoretisch nicht seinwenden, und gelingt die Bestimmung des Stickstoffs nach dieser combinirten Ulsch-Kjeldahl'schen Methode rascher als nach der Jodlbaur'schen Modification.

Der Verfasser hat eine grosse Anzahl von Guanoproben nach diesen beiden Methoden untersucht. Bei vielen Proben wurden ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten, dagegen wurden wiederum bei einer grossen Anzahl von Mustern nach der Ulsch-Kjeldahl-Methode höhere Zahlen erhalten als nach Jodlbaur.

Versuche des Verfassers im Guano zunächst nach Ulsch den Salpeterstickstoff zu reduciren, um alsdann wie gewöhnlich nach Kjeldahl zu verfahren, führten bisher nicht zu günstigen Resultaten.

---

1) Comptes rendus **120**, 152.
2) Landwirthsch. Versuchsstationen **45**, 289.
3) Diese Zeitschrift **30**, 356.
4) Diese Zeitschrift **32**, 241.

Die für die Bestimmung des Schwefels in flüssigen organischen Substanzen vorgeschlagenen Methoden bespricht R. Höland.[1]) Er hebt dabei namentlich die Schwierigkeiten hervor, welche er bei der Untersuchung von Braunkohlentheerölen beobachtet hat.[2])

Wir müssen uns hinsichtlich dieses kritischen Theils auf den Hinweis auf das Original beschränken. Der Verfasser empfiehlt für die Bestimmung des Schwefels in leicht oxydirbaren Körpern die bekannte Carius'sche Salpetersäuremethode. Für schwer verbrennliche Verbindungen hat Höland die von Kolbe empfohlene Methode (Verbrennung mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat) modificirt. An Stelle des vorgeschlagenen Natriumcarbonats, das häufig nicht allein das Verbrennungsrohr angreift, sondern sich auch in dasselbe einschmilzt, wendet er Baryumcarbonat an.

Die Bestimmung führt der Verfasser in folgender Weise aus.

Ein etwa 40 *cm* langes, nicht zu weites, an einem Ende zugeschmolzenes Rohr aus Kaliglas wird etwa zum fünften Theile mit einem Gemisch von 5 Theilen Baryumcarbonat und 1 Theil Kaliumchlorat (fein gerieben und gut getrocknet) gefüllt. Hierauf bringt man die zu untersuchende Substanz in das Rohr. Am besten lässt man aus einer Wägepipette 0,5 *g* der Flüssigkeit auf das Salzgemisch tropfen. Ist die Flüssigkeit zähe oder dickflüssig und bleiben Tropfen an den Wandungen des Rohres hängen, so spült man mit wenig Aether nach.[3]) Wichtig ist es, die Substanz auf eine grössere Fläche des Salzgemisches zu vertheilen, was sich eben am besten mit Aether erzielen lässt. Den Aether lässt man vor der Verbrennung vorsichtig verdunsten. Man erhitzt zunächst vorsichtig das Salzgemisch vor der Substanz und steigert alsdann die Hitze, bis der Inhalt des Rohres vollkommen weiss gebrannt ist. In den entweichenden Gasen konnte der Verfasser niemals Schwefel nachweisen. Nach vollzogener Verbrennung löst man den Inhalt des Rohres in verdünnter Salzsäure und kann das ausgeschiedene Baryumsulfat in üblicher Weise zur Wägung bringen. Diese Art der Bestimmung soll genaue Resultate liefern und ist sowohl für leicht- und schwerverbrennliche als auch für feste und flüssige Verbindungen anwendbar.

---

1) Chemiker-Zeitung **17**, 99 u. 130.

2) Es ist nicht ohne weiteres anzunehmen, dass dieselben auch in gleichem Maasse bei anderen flüssigen organischen Körpern eintreten müssen. W. F. u P. D.

3) Vorausgesetzt, dass sie sich darin löst.

G. Brügelmann[1]) weist darauf hin, dass seine früher angegebene Methode[2]), die Höland nicht erwähnt, sich für den betreffenden Zweck sehr gut eignet und hebt einige Schwierigkeiten hervor, welche die Anwendung des Baryumcarbonats mit sich bringt.

Mit derselben Aufgabe wie Höland hat sich C. F. Mabery[3]) beschäftigt. Es handelte sich um die Bestimmung des Schwefels in Petroleum-Oelen. Der Verfasser konnte im Gegensatz zu Höland in allen Fällen mit der Carius'schen Methode gute und genaue Resultate erzielen. Eine Ausnahme hiervon konnte nur bei Oelen mit weniger als 0,01 % Schwefel constatirt werden; es liegt dies an dem Umstande, dass hierbei zu wenig Substanz in Anwendung genommen wird. Bei wenig flüchtigen Oelen mit geringem Schwefelgehalt konnte auch die Oxydation in offenen Gefässen vollzogen werden. Oele mit höherem Schwefelgehalt werden zweckmässig vorher mit schwefelfreien Oelen verdünnt.

Bei der Verbrennung im Einschmelzrohr soll die zu verbrennende Salpetersäure nicht mehr als das 20fache Gewicht der angewandten Substanz betragen. Die Glasröhren von circa 15 *mm* innerer Weite werden zunächst 15 Stunden auf 175° erhitzt. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre, ohne sie aus dem Ofen[4]) herauszunehmen; man schmilzt wieder zu und erhitzt weitere 5—10 Stunden auf 250°.

Mit gleichem Erfolge bediente sich der Verfasser der Sauer'schen Methode zur Bestimmung des Schwefels durch Erhitzen im Sauerstoffstrome. Er wandte die von Burton[5]) empfohlene Modification an, wobei die Verbrennungsgase in einer verdünnten Lauge von bekanntem Gehalt absorbirt werden. Die nicht an Schwefelsäure gebundene Lauge wurde durch Titration mit Normalsäure und Benutzung von Methylorange als Indicator bestimmt.

Anstatt die Verbrennung im Sauerstoffstrome zu vollziehen, wandte der Verfasser mit gleichem Erfolge Luft an. In der absorbirenden Normallauge, die für diesen Zweck durch Auflösen von Natriummetall in Wasser und Kochen mit Aluminiumpulver hergestellt war, konnte er

---

1) Chemiker-Zeitung **17**, 245.

2) Diese Zeitschrift **15**, 1 u. **16**, 1.

3) American chemical Journal **16**, 544.

4) Der Verfasser beschreibt einen Ofen für diesen Zweck, der nur wenig von der zugeführten Wärme abgibt. In Bezug auf die Beschreibung verweisen wir auf die Originalarbeit.

5) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 693.

Die für die Bestimmung des Schwefels in flüssigen organischen Substanzen vorgeschlagenen Methoden bespricht R. Höland.[1]) Er hebt dabei namentlich die Schwierigkeiten hervor, welche er bei der Untersuchung von Braunkohlentheerölen beobachtet hat.[2])

Wir müssen uns hinsichtlich dieses kritischen Theils auf den Hinweis auf das Original beschränken. Der Verfasser empfiehlt für die Bestimmung des Schwefels in leicht oxydirbaren Körpern die bekannte Carius'sche Salpetersäuremethode. Für schwer verbrennliche Verbindungen hat Höland die von Kolbe empfohlene Methode (Verbrennung mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat) modificirt. An Stelle des vorgeschlagenen Natriumcarbonats, das häufig nicht allein das Verbrennungsrohr angreift, sondern sich auch in dasselbe einschmilzt, wendet er Baryumcarbonat an.

Die Bestimmung führt der Verfasser in folgender Weise aus.

Ein etwa 40 *cm* langes, nicht zu weites, an einem Ende zugeschmolzenes Rohr aus Kaliglas wird etwa zum fünften Theile mit einem Gemisch von 5 Theilen Baryumcarbonat und 1 Theil Kaliumchlorat (fein gerieben und gut getrocknet) gefüllt. Hierauf bringt man die zu untersuchende Substanz in das Rohr. Am besten lässt man aus einer Wägepipette 0,5 *g* der Flüssigkeit auf das Salzgemisch tropfen. Ist die Flüssigkeit zähe oder dickflüssig und bleiben Tropfen an den Wandungen des Rohres hängen, so spült man mit wenig Aether nach.[3]) Wichtig ist es, die Substanz auf eine grössere Fläche des Salzgemisches zu vertheilen, was sich eben am besten mit Aether erzielen lässt. Den Aether lässt man vor der Verbrennung vorsichtig verdunsten. Man erhitzt zunächst vorsichtig das Salzgemisch vor der Substanz und steigert alsdann die Hitze, bis der Inhalt des Rohres vollkommen weiss gebrannt ist. In den entweichenden Gasen konnte der Verfasser niemals Schwefel nachweisen. Nach vollzogener Verbrennung löst man den Inhalt des Rohres in verdünnter Salzsäure und kann das ausgeschiedene Baryumsulfat in üblicher Weise zur Wägung bringen. Diese Art der Bestimmung soll genaue Resultate liefern und ist sowohl für leicht- und schwerverbrennliche als auch für feste und flüssige Verbindungen anwendbar.

---

1) Chemiker-Zeitung **17**, 99 u. 130.

2) Es ist nicht ohne weiteres anzunehmen, dass dieselben **auch in gleichem** Maasse bei anderen flüssigen organischen Körpern eintreten **müssen. W. F. u P. D.**

3) Vorausgesetzt, dass sie sich darin löst.

G. Brügelmann[1]) weist darauf hin, dass seine früher angegebene Methode[2]), die Höland nicht erwähnt, sich für den betreffenden Zweck sehr gut eignet und hebt einige Schwierigkeiten hervor, welche die Anwendung des Baryumcarbonats mit sich bringt.

Mit derselben Aufgabe wie Höland hat sich C. F. Mabery[3]) beschäftigt. Es handelte sich um die Bestimmung des Schwefels in Petroleum-Oelen. Der Verfasser konnte im Gegensatz zu Höland in allen Fällen mit der Carius'schen Methode gute und genaue Resultate erzielen. Eine Ausnahme hiervon konnte nur bei Oelen mit weniger als 0,01 % Schwefel constatirt werden; es liegt dies an dem Umstande, dass hierbei zu wenig Substanz in Anwendung genommen wird. Bei wenig flüchtigen Oelen mit geringem Schwefelgehalt konnte auch die Oxydation in offenen Gefässen vollzogen werden. Oele mit höherem Schwefelgehalt werden zweckmässig vorher mit schwefelfreien Oelen verdünnt.

Bei der Verbrennung im Einschmelzrohr soll die zu verbrennende Salpetersäure nicht mehr als das 20fache Gewicht der angewandten Substanz betragen. Die Glasröhren von circa 15 *mm* innerer Weite werden zunächst 15 Stunden auf 175° erhitzt. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre, ohne sie aus dem Ofen[4]) herauszunehmen; man schmilzt wieder zu und erhitzt weitere 5—10 Stunden auf 250°.

Mit gleichem Erfolge bediente sich der Verfasser der Sauer'schen Methode zur Bestimmung des Schwefels durch Erhitzen im Sauerstoffstrome. Er wandte die von Burton[5]) empfohlene Modification an, wobei die Verbrennungsgase in einer verdünnten Lauge von bekanntem Gehalt absorbirt werden. Die nicht an Schwefelsäure gebundene Lauge wurde durch Titration mit Normalsäure und Benutzung von Methylorange als Indicator bestimmt.

Anstatt die Verbrennung im Sauerstoffstrome zu vollziehen, wandte der Verfasser mit gleichem Erfolge Luft an. In der absorbirenden Normallauge, die für diesen Zweck durch Auflösen von Natriummetall in Wasser und Kochen mit Aluminiumpulver hergestellt war, konnte er

---

1) Chemiker-Zeitung **17**, 245.

2) Diese Zeitschrift **15**, 1 u. **16**, 1.

3) American chemical Journal **16**, 544.

4) Der Verfasser beschreibt einen Ofen für diesen Zweck, der nur wenig von der zugeführten Wärme abgibt. In Bezug auf die Beschreibung verweisen wir auf die Originalarbeit.

5) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 693.

weder salpetrige noch Salpetersäure nachweisen. Ein Beweis, dass die Anwesenheit des Stickstoffs bei der Bestimmung des Schwefels nach dieser Methode ohne Einfluss ist.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Löslichkeit der Bleisalze von Stearinsäure und Palmitinsäure hat A. Lidow[1]) Versuche angestellt. Er fand, dass sich in 50 *cc* wasserfreien Aethers bei gewöhnlicher Temperatur 0,0074 *g* stearinsaures Blei (Schmelzpunkt 122° C.) und 0,0092 *g* palmitinsaures Blei (Schmelzpunkt 112° C.) lösen.

Die Bestimmung des Aethyl-Alkohols in dem bei der Spiritusdarstellung sich ergebenden Rückstand (huiles essentielles) ist in Frankreich in steuerrechtlicher Beziehung von Wichtigkeit, da Gehalte über 6 % an Alkohol der Steuer unterliegen. Die betreffende Steuerverwaltung gibt folgende Vorschrift für die Ermittelung des Alkoholgehaltes. Die zu untersuchenden Proben werden 4 mal mit gesättigter Kochsalzlösung behandelt. Den wässerigen Extracten entzieht man mittelst Schwefelkohlenstoffs den Amylalkohol. Die gesättigten wässerigen Lösungen werden alsdann destillirt, das Destillat enthält den Aethyl-, Propyl- und Isopropyl-Alkohol. Die Menge der letzteren ermittelt man mit Permanganat und erfährt so die Menge des Aethylalkohols. Die angeführte Methode führte stets zu unangenehmen Controversen zwischen der Steuerverwaltung und den Lieferanten. Fabre, Garrigon und Surre[2]) haben nun gezeigt, dass nach obiger Methode keine genaue Bestimmung des Alkohols erzielt werden kann. Nach ihren Versuchen mit reinen Mischungen von bekannten Mengen an Amyl-, Propyl- und Aethylalkohol, sowie mit Huiles essentielles, denen bekannte Mengen Aethylalkohol zugesetzt waren, gelingt erst dann eine vollständige Eliminirung der Alkohole, wenn die oben erwähnten Operationen mindestens 8 mal hinter einander mit der zu untersuchenden Probe vollzogen werden.

Bei der einmaligen Behandlung nach der Steuervorschrift werden nur 25—30 % des vorhandenen Alkohols gefunden.

Bei der Bestimmung des Zuckers mittelst Fehling'scher Lösung weist F. Gand[3]) auf die bekannten Fehlerquellen hin, welche durch die

---

1) Journ. Russ. Chem. Soc. **24**, 524; durch Journal of the chemical society **64** [I]. 548.

2) Comptes rendus **119**, 747.

3) Comptes rendus **119**, 650.

Einwirkung des überschüssigen Alkalis auf den Zucker verursacht werden. Dieser Umstand hat bekanntlich zu der Aufstellung der Allihn'schen Tabelle, dem empirisch gefundenen Verhältniss zwischen Zuckermenge und ausgeschiedenem Kupferoxydul, geführt.

Durch eine grosse Reihe von Versuchen mit Zuckerlösungen von 0,1 % bis 10 % Gehalt hat der Verfasser es ermöglicht, den Fehler zu bestimmen, der gemacht wird, wenn man für die Bestimmung die Zuckerlösungen von obigen Gehalten direct, ohne sie auf circa 1 procentige zu verdünnen, anwendet. Ist x die wirkliche Zuckermenge in der Lösung, so besteht folgendes Abhängigkeitsverhältniss zwischen dieser Zahl und der anzubringenden Correctur y

$$y = -0{,}00004801\, x + 0{,}0287635\, x^2.$$

Ist Z die durch die Analyse gefundene Zuckermenge, so lässt sich die wirkliche Zuckermenge leicht aus folgender Gleichung berechnen

$$Z + 0{,}02875\, x^2 - 1{,}00004801\, x = 0.$$

Der nach dieser Formel berechnete Gehalt an Zucker soll mit dem wirklich vorhandenen sehr gut übereinstimmen.

Für noch zweckmässiger hält es der Verfasser, bei der Bestimmung des Zuckers einfach die durch das Vorhandensein des überschüssigen kaustischen Alkalis bewirkte Fehlerquelle zu eliminiren, indem man an Stelle des kaustischen Alkalis zur Bereitung der Kupferlösung Ammoniak verwendet,[1]) welches bei 100 ° C. ohne Einwirkung auf Zucker ist.

Fügt man zu einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung eine Zuckerlösung, so tritt gleichfalls Reduction ein, und ist alles vorhandene Kupferoxyd reducirt, so erhält man eine farblose Lösung des Kupferoxyduls in Ammoniak.

Dieser Punkt, der Uebergang der blauen Flüssigkeit in eine farblose, soll sich sehr scharf treffen lassen, und ist es nur nöthig, um eine Wiederoxydation der ammoniakalischen Kupferoxydlösung zu verhindern, die Reduction bei gleichzeitigem Ueberleiten eines inactiven Gases, Wasserstoff oder Stickstoff, zu bewirken.

Um den Ammoniakgehalt der Lösung nicht zu sehr zu vermindern, wird die Reduction bei 80 ° C. vorgenommen. Diese Art der Zuckerbestimmung soll vor der üblichen mittelst Fehling'scher Lösung grosse Vorzüge besitzen. Insbesondere, da hierbei die Filtration, Wägung etc. des ausgeschiedenen Kupferoxyduls fortfallen. Bei Anwendung von 10 procentigen Zuckerlösungen soll der Fehler höchstens 0,1 % betragen.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 98 und **22**, 447.

Die ammoniakalische Kupferoxydullösung kann durch $^1/_4$ stündiges Durchleiten von Luft wieder oxydirt werden. Fügt man noch einige Cubikcentimeter Ammoniakflüssigkeit hinzu, so lässt sich diese Lösung für eine neue Bestimmung verwenden, wobei man also unter stets gleichen Verhältnissen arbeitet.

Zur Bereitung der ammoniakalischen Kupferlösung löst man 34,65 *g* $CuSO_4 + 5 H_2O$ in der nöthigen Menge Wasser nnd füllt mittelst gewöhnlicher Ammoniaklösung auf 1000 *cc* auf.

In einem Referate über Gerbmaterialien weist A. Fölsing[1]) auf die Mängel der Siemand-Eitner-Weiss'schen gewichtsanalytischen Methode hin. Nach dieser Methode bestimme man nur die durch Hautpulver ausfällbaren Verbindungen. Man könne daher bei dieser Methode von einer Bestimmung der organischen Gewichtsprocente, aber nicht von Gerbstoffgewichtsprocenten sprechen.[2])

Der Löwenthal-Schröder'schen Methode gibt der Verfasser in Folge der raschen Ausführbarkeit den Vorzug. Nur schlägt er vor, in den Gerbmaterialien gleichzeitig Wasserbestimmungen auszuführen.

Ausserdem bespricht Fölsing die von v. Schroeder angegebene »einfache Methode zur Bewerthung von Gerbmaterialien«[3]) und ein von ihm selbst angegebenes colorimetrisches Untersuchungsverfahren. Wir begnügen uns mit dem Hinweis auf die beiden Methoden.

Aimé Girard[4]) bespricht die Gründe, warum manche Chemiker mit der von ihm vorgeschlagenen Gerbstoffbestimmungsmethode, die auf der Anwendung von Darmsaiten beruht, gute und andere unbefriedigende Resultate erhalten haben.[5]) Er findet die Ursache in dem verschiedenen Grade der Reinigung der Saiten von anderen (häutigen etc.) Theilen und gibt an, dass man mit gut präparirten Saiten sehr gute Resultate erhalte.

---

1) Chemiker-Zeitung **17**, 1770.

2) Mit demselben Rechte könnte man dieses von den meisten vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung des Gerbstoffs behaupten. Da bekanntlich diese auch nicht die Fällung mit Hautpulver umgehen. W. F. u P. D.

3) Einfache Methode zur Bewerthung von Gerbstoffmaterialien, J. v. Schroeder, Tharand in Sachsen. Selbstverlag des Verfassers.

4) Comptes rendus **120**, 358.

5) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 289.

Die Bestimmung des Lecithingehaltes in Pflanzenbestandtheilen geschah bisher in der Weise, dass die betreffenden Substanzen mit Aether und dann mit Alkohol extrahirt wurden. In den vereinigten Extracten wurde nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter in bekannter Weise der Phosphorgehalt ermittelt. Durch Multiplication mit 7,2703 ergibt sich aus diesem der Lecithingehalt, da andere phosphorhaltige Bestandtheile hierbei nicht in Lösung gehen.

Schulze und Frankfurt[1]) haben angegeben, dass nach der Extraction mit Aether ein 2—3maliges Auskochen mit Alkohol genüge, um die Pflanzenbestandtheile vom Lecithin zu befreien.

Nach den Untersuchungen von Béla v. Bitto[2]) ist nach der Extraction mit Aether noch ein 30maliges Auskochen[3]) mit Alkohol erforderlich, um alles vorhandene Lecithin aus den Pflanzenbestandtheilen zu extrahiren. Bei Anwendung von Methylalkohol an Stelle des Aethylalkohols genügt nach der Extraction mit Aether ein nur 20maliges Auskochen. Der Verfasser gelangte zu denselben Werthen für den Lecithingehalt, wenn er nur Methylalkohol als Extractionsmittel benutzte. Es ist dann ein 20maliges Auskochen erforderlich. Die letzte Art der Extraction ist derjenigen mit Aether und dann mit Methylalkohol vorzuziehen, da hierbei viel weniger Fette und Oele mit in Lösung gehen, welche die Bestimmung des Phosphorgehaltes in den Extracten sehr erschweren.

Zur Bestimmung des Wirkungswerthes von Condensationsmitteln bediente sich G. Wendt[4]) bei der Ausarbeitung seines Patentes D. R. P. Nr. 75455 folgender Methoden.

Als Beispiel dienten, wie wir mit den Worten des Verfassers mittheilen:

1. Die Condensation von Acetanilid zu Flavanilin mittelst Chlorzinks.

2. Die Condensation von Benzol und Chloroform mittelst Aluminiumbromids.

Die Condensation von je 5 *g* Acetanilid wurde in Röhren von gleicher Weite und gleicher Höhe unter gleichen Versuchsbedingungen

---

[1]) Landwirthsch. Versuchsstationen **43**, 307.

[2]) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **19**, 488.

[3]) Das jedesmalige Auskochen soll 8—10 Minuten in Anspruch nehmen keinesfalls länger als eine Viertelstunde.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie **51**, 344.

ausgeführt und zwar a) durch Zusatz von $2^1/_2$ *g* Chlorzink allein; b) durch Zusatz von $2^1/_2$ *g* Chlorzink und 5 *g* trocknen, feinen Sandes; c) durch Zusatz von $2^1/_2$ *g* Chlorzink und frisch geglühter Kieselguhr.

Die pulverisirte Schmelze wurde mit 250 *cc* Wasser und 10 *cc* concentrirter Salzsäure 15 Minuten lang im Kochen erhalten und auf's Filter gebracht. Die Masse nebst dem Filter wurde zum zweiten Male mit 250 *cc* Wasser und 5 *cc* Salzsäure durch Aufkochen ausgelaugt und von Neuem filtrirt. Danach ging das ganze Filtrat nochmals durch das benutzte Filter, worauf die Lösung mit circa 10procentiger Natronlauge ungefähr neutralisirt und sodann durch einen Tropfen Salzsäure wiederum deutlich sauer gemacht wurde. Zur Lösung wurden nunmehr 20 *g* doppelkohlensaures Natron hinzugefügt und unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure zum Sieden gebracht. Sodann ward filtrirt, das zerstückelte Filter mit 250 *cc* Wasser und 5 *g* doppelkohlensauren Natrons unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure nochmals durch Aufkochen ausgelaugt und wiederum filtrirt und ausgewaschen.

Das Filtrat wurde mit Salzsäure ungefähr neutralisirt und darauf nach Zugabe von weiteren 10 *cc* concentrirter Salzsäure 10 Minuten lang stark gekocht, danach von Neuem mit circa 10procentiger Natronlauge ungefähr neutralisirt, 150 *cc* Natronlauge ausserdem hinzugegeben und über Nacht gut bedeckt stehen gelassen.

Am andern Tage wurde der Niederschlag der Farbbasen auf ein Filter gebracht und mit ungefähr 10procentiger Natronlauge gut ausgewaschen.

Endlich wurde der feuchte Niederschlag durch warme, verdünnte Salzsäure gelöst, das Filter bis zur Farblosigkeit ausgesüsst, das Filtrat in einem Tiegel vereinigt, zur Trockne gebracht und gewogen; zum Schlusse wurde das Product verascht und wieder gewogen. Die Differenz stellt das Gewicht der salzsauren Farbbasen dar. Es wurden erhalten a) — mit Chlorzink allein — 0,17 *g*, also 3,4 %; bei b) — mit Chlorzink und Sand — 0,10 *g*, also circa 2,0 %; endlich bei c) — mit Chlorzink und Kieselguhr — 0,38 *g*, also circa 7,6 %.

Die Methode gibt verhältnissmässig gut übereinstimmende Resultate, die jedenfalls zum Vergleich des Condensationswerthes genügend sind.

Als zweites Beispiel wurden je 12 *g* Benzol und 2 *g* Chloroform in gleich weiten Röhren unter gleichen Versuchsbedingungen am Rückflusskühler condensirt und zwar a) durch Zusatz von 2 *g* Aluminiumbromid allein; b) durch Zusatz von 2 *g* Aluminiumbromid und 5 *g* feinen,

trockenen Sandes; c) durch Zusatz von 2 *g* Aluminiumbromid und 5 *g* frisch geglühter Kieselguhr.

Das Reactionsproduct wurde in einer Porzellanschale von circa 7 *cm* Durchmesser zunächst, falls nicht schon Kieselguhr in der Masse vorhanden, mit Kieselguhr versetzt, und zwar genügen bereits 2 *g*. Alsdann wurde die Masse eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und nach Zugabe von 10 *cc* heissen Wassers und gutem Durchrühren weitere $2^1/_2$ Stunden unter zeitweiligem Umrühren auf dem Wasserbade belassen.

Endlich ward gewogen, das Product verascht und wieder gewogen. Die Differenz stellt das Gewicht der erhaltenen Condensationsproducte dar.

Es wurden erhalten a) — mit Aluminiumbromid allein — 4,55 *g*, entsprechend circa $32^1/_2$ % vom Gewicht des angewendeten Gemenges von Benzol und Chloroform; bei b) mit Aluminiumbromid und Sand — 4,65 *g*, entsprechend ungefähr 33,2 %; endlich bei c) — mit Aluminiumbromid und Kieselguhr — 6,16 *g*, entsprechend circa 44,0 %.

Wenn auch die Genauigkeit dieser Methode der vorhergehenden Bestimmung des salzsauren Flavanilins nachsteht, so ist dieselbe dennoch zur Vergleichung des Condensationswerthes brauchbar.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Landwirthschaft und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Untersuchungen über das Ranzigwerden und die Säurezahl der Butter hat Valerian v. Klecki[1]) veröffentlicht. Nach ihm wirkt bei Titrirung des Säuregehaltes von Butter namentlich der Kohlensäuregehalt der Luft so störend, dass bei den üblichen Verfahren stets schwankende Werthe erhalten werden. Verfasser beseitigt diesen Uebelstand nach Besana's Vorgang dadurch, dass er alle Arbeiten mit der Uhr auf dem Arbeitstisch in stets derselben, genau bestimmten Zeit

[1]) Leipzig 1894, Th. Stauffer.

ausführt und ausserdem zwecks Abhaltung von Kohlensäure zum Bedecken der Erlenmeyer'schen Kölbchen Gummikappen benutzt, die mit einem kleinen Loch versehen sind, durch welches beim Titriren die Ausflussspitze der Bürette geschoben werden kann.

Zur Ausführung eines Versuches werden 10 *g* Butterfett, welches durch Schmelzen der betreffenden Butterprobe auf dem Wasserbade und Filtriren (mit Beihülfe des Heisswassertrichters) gewonnen wurde, in einem Cylinder von circa 40 *cc* Inhalt und circa 16 *mm* Durchmesser gewogen. Darauf wird der Glascylinder mit dem Butterfett in ein Wasserbad von 45—50 ° C. eingetaucht. Nach 4 Minuten werden dem Butterfett mit einer Pipette genau 15 *cc* 96 procentiger Alkohol, dessen Säuregehalt bekannt ist, zugesetzt, worauf abermals 4 Minuten lang erwärmt wird. Darauf wird der Cylinder mit einem Kautschukpfropfen gut verschlossen und eine Minute lang geschüttelt; alsdann wird der Cylinder in das Wasserbad eingetaucht, bis sich der Alkohol von der öligen Schicht getrennt hat. Nachdem dies geschehen ist, wird der Alkohol, in welchem ein Theil der Fettsäuren gelöst ist, in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen abpipettirt, worauf das Kölbchen sofort mit der Gummikappe verschlossen wird. Diese Operation wird noch zweimal in genau gleicher Weise ausgeführt, so dass die freien Fettsäuren im Ganzen mit 45 *cc* Alkohol extrahirt werden. Man setzt dann 1 *cc* Phenolphtaleïnlösung (0,5 *g* auf 1 *l* Alkohol von 50 %) zu der alkoholischen Lösung der freien Fettsäuren und titrirt mit alkoholischer $^1/_{20}$ Normal-Natronlauge, wobei das Kölbchen mit der durchlöcherten Kappe an der Ausflussröhre der Bürette befestigt wird.

Die erste Titration liefert nur einen ungefähren Anhalt für die Beurtheilung der Menge der freien Fettsäuren. Bei der zweiten Bestimmung, die genau nach demselben Verfahren auszuführen ist, bei der man aber schon ungefähr weiss, wie viel freie Säure das Fett enthält, titrirt man möglichst rasch und betrachtet als Endpunkt der Reaction die erste Röthung, die in der Regel sehr deutlich nach Zusatz eines Tropfens Natronlauge plötzlich entsteht und beim Umschwenken des Kölbchens behufs Vertheilung der Farbe über die ganze Flüssigkeit nicht verschwindet. Durch starkes Schütteln verschwindet freilich diese Färbung, es genügt aber auch ein ganz schwaches Einhauchen von Athmungsluft, um denselben Effect bei einer noch so ausgesprochenen Röthung zu erzielen. Die allererste Röthung, die beim Schwenken des Kölbchens nicht vergeht, bezeichnet den wirklichen Endpunkt, während

eine erst beim Schütteln mehr oder weniger rasch verschwindende Röthung uns stets den Werth: freie Säure + x Kohlensäure liefert.

Die Rancidität der Butter lässt sich zwar nicht ohne Weiteres durch Bestimmung der Acidität[1]) messen, wohl aber wächst die Acidität der Butter stetig mit der Zeit, und zwar rasch unter gewöhnlichen Umständen, langsam bei Einwirkung von Sonnenlicht oder von Wärme; durch Sonnenlicht werden die in der Butter vorkommenden Bakterien getödtet, durch Wärme werden sie in ihrer Säureproduction gehemmt. Eine im Sonnenlicht oder in der Wärme aufbewahrte Butter kann »ranzig« sein, ohne »sauer« zu sein.

Einige zur Färbung von Nahrungs- und Genussmitteln benutzte Farbstoffe sind von N. Heise näher untersucht worden. In seiner ersten Mittheilung »Zur Kenntniss des Heidelbeerfarbstoffes«[2]) theilt der Verfasser mit, dass unter Benutzung der Bleifällung als Ausgangsmaterial die Verarbeitung der Heidelbeeren auf Farbstoff in principiell gleicher Weise möglich sei wie die der Rothweintrauben. In der That ist es ihm gelungen, aus beiden Materialien Farbstoffe in neuer Form darzustellen. Die für den Analytiker wichtigste Frage, ob beide Farbstoffe von einander verschieden sind oder nicht, kann leider auf Grund des vorliegenden Materiales noch nicht beantwortet werden. Ich muss mich deshalb damit begnügen, auf die werthvolle Arbeit aufmerksam zu machen.

In einer weiteren Mittheilung »Zur Kenntniss der Kermesbeeren-[3]) und Kermesschildlaus[4])-Farbstoffe«[5]) gibt der Verfasser neben den Ergebnissen seiner wissenschaftlichen Arbeiten — insbesondere auch zahlreichen Absorptions-Spectren — einen Weg an zum Nachweise des Phytolacca-Farbstoffes im Wein. Der rothviolette Phytolacca-Farbstoff ist wohl charakterisirt und leicht von dem des Rothweines zu unterscheiden. Die Sicherheit wird aber geringer, sobald eine Mischung beider Farbstoffe in der Form eines mit Phytolacca aufgefärbten Rothweines vorliegt. Neben dem gleichzeitigen Auftreten der Reactionen

---

1) Die Acidität ist in erster Linie die Folge der Thätigkeit von Bakterien und entspricht weniger der Einwirkung von Luft und Licht, während die Rancidität als Gesammtproduct aller Factoren angesehen werden kann.

2) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 9, 478; vom Verfasser eingesandt.

3) Früchte der Phytolacca decandra und anderer Phytolaccaceen.

4) Echte Kermesbeeren, Grana chermes, Kermeskörner, die getrockneten Weibchen der Kermes-Schildlaus, Lecanium Ilicis L., welche in Südeuropa an den Zweigen der Kermeseiche, Quercus coccifera lebt.

5) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 9, 513.

beider Farbstoffe erschwert die Anwesenheit der stets in grösserer oder geringerer Menge vorhandenen Zersetzungsproducte die Auffindung des Färbemittels. Am besten benutzt man die Eigenthümlichkeit des Phytolacca-Farbstoffes, mit Thonerde keinen Lack zu bilden, zur Auffindung desselben.

Macagno[1]) gibt für diese Reaction nachstehende Vorschrift: 20 *cc* des zu prüfenden Weines werden mit 10 *cc* einer 10 procentigen Lösung von gewöhnlichem Alaun und 10 *cc* einer 10 procentigen Natriumcarbonatlösung versetzt. Ist die vom Thonerdelack abfiltrirte Flüssigkeit roth gefärbt, so ist Phytolacca oder Cochenille vorhanden, welche durch ihre Spectren unterschieden werden können.

Bei Nachprüfung der Methode ergab sich, dass Cochenillefarbstoff unter den angegebenen Bedingungen nur dann ein roth gefärbtes Filtrat liefert, wenn nach dem Zusatze von Natriumcarbonat noch freie Säuren vorhanden sind. In diesem Falle geben aber auch die übrigen Lackbildner entsprechend gefärbte Filtrate.

Bei genauer Befolgung der Macagno'schen Vorschrift bleibt nach Ausfällung der Thonerde aber nur eine Carbonatmenge, die zur Sättigung von 0,05 *g* Weinsteinsäure hinreicht. Die Menge der zu bindenden Säure wird besonders dann erheblich sein, wenn dem Weine zur Erhöhung der Cochenillefarbe (sofern solche überhaupt in der Praxis verwendet wird) Alaun hinzugefügt worden ist.

Wurde aber so viel Natriumcarbonat hinzugefügt, dass die Mischung gegen Lackmuspapier neutral reagirte, so waren die Filtrate bei Anwesenheit von Rothwein-, Heidelbeer-, Malven- Hollunder- und Cochenillefarbstoff stets farblos. Ein Ueberschuss an Soda wirkt zersetzend auf die Lacke und gibt zur Entstehung missfarbiger, meist grünlicher Filtrate Veranlassung, die nach dem Ansäuern mehr oder weniger roth gefärbt erscheinen.

Ist das Filtrat bei richtiger Ausführung der Probe roth gefärbt, so bleibt noch die Identificirung des darin enthaltenen Farbstoffs übrig. Hierzu hat sich das Verhalten der Lösung gegen Amylalkohol, schweflige Säure und fixe Alkalien besonders brauchbar erwiesen.

Die Untersuchung ist demnach wie folgt auszuführen: 20 *cc* des zu prüfenden Weines werden mit 10 *cc* einer 10procentigen Lösung von Kalialaun und 10 *cc* einer 10pro-

[1]) Atti della R. Stazione chimico-agraria sperimentale di Palermo 1881 bis 1884, S. 58; diese Zeitschrift **21**, 430 ff.

centigen Lösung von krystallisirtem Natriumcarbonat versetzt und durchgeschüttelt. Reagirt die Mischung auf Lackmuspapier noch sauer, so ist tropfenweise Sodalösung bis zur völligen Neutralisirung hinzuzufügen. Ist das Filtrat roth gefärbt, so wird das Vorhandensein von Phytolaccafarbstoff durch folgende Identitätsreactionen festgestellt:

1. Durch Schütteln mit Amylalkohol wird der Phytolaccafarbstoff weder der sauren noch der alkalischen Lösung entzogen.

2. Die Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und ihr eine concentrirte Lösung von Natriumbisulfit hinzugegeben. Der Farbstoff bleibt unverändert.

3. Fixe Alkalien färben die Flüssigkeit rein gelb.

Es bedarf keines besonderen Hinweises, dass der Prüfung auf Phytolaccafarbstoff nach obiger Methode eine Untersuchung des Weines auf Theerfarbstoffe voranzugehen hat und diese eventuell in geeigneter Weise zu berücksichtigen sind.

Zu den vegetabilischen Farbstoffen, welche als Weinfärbemittel benutzt, oder wenigstens als solche in der Literatur genannt werden, gehört auch der Farbstoff der rothen Rüben. Letzterer ist nach den Untersuchungen Bischoff's und anderer mit dem Phytolaccafarbstoff identisch. Auch Heise konnte einen Unterschied zwischen beiden nicht erkennen. Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass in dem frischen Safte der Phytolacca erhebliche Mengen eines Körpers vorhanden waren, der nach seinem Schmelzpunkt, 166°, seinen Löslichkeitsverhältnissen, seinen Krystallformen, seinem süssen Geschmack, der Eigenschaft Fehling'sche Lösung nicht zu reduciren u. s. w. als Mannit angesehen werden muss.

In der Kermes-Schildlaus fand Heise zwei Farbstoffe, einen im trockenen Zustand rothgelben und in sehr geringer Menge einen braunen Farbstoff.[1]) Der rothe Farbstoff ist stickstofffrei. Er ist löslich in

[1]) Zur Darstellung der Farbstoffe wurde die gepulverte Rohwaare durch Extraction mit Aether von etwa 5 % leicht schmelzendem Fett und 3% eines wachsartigen Körpers befreit. Da der Farbstoff in der Droge salzartig gebunden ist, gehen nur Spuren desselben in neutralen Aether über; der freie Farbstoff ist

Aether, Alkohol und heissem Wasser. Seiner sauren wässrigen Lösung wird der Farbstoff durch Aether oder Amylalkohol vollständig entzogen. Die wässrige Lösung gibt mit Alkalien, Kalkwasser, Alkalicarbonat intensiv violette Färbungen, welche nach wenigen Minuten unter Braunfärbung abblassen. Eisenacetat gibt einen schwarzen Niederschlag, Bleiacetat violette Fällung, Natriumacetat violette Färbung. Natriumsulfit und Essigsäure verändern nicht. Alaun gibt carmoisinrothe Färbung, Alaun mit Ammoniak oder Natriumcarbonat fällen den Farbstoff vollständig als carmoisinrothen Lack. Bei hoher Temperatur schmilzt der Farbstoff unter Zersetzung; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rothvioletter Farbe. Dieser Farbstoff unterscheidet sich scharf von dem der Cochenille (Coccus cacti) durch das Absorptionsspectrum der wässrigen Lösung, sowie dadurch, dass Kermesfarbstoff in Aether leicht löslich ist und in dieser Lösung ein charakteristisches Spectrum gibt, während Cochenillefarbstoff in Aether unlöslich ist. Schliesslich kann Kermesfarbstoff krystallisirt erhalten werden, was beim Cochenillefarbstoff bisher nicht gelungen ist.

Die Untersuchung des Pfeffers ist von Walter Busse[1]) eingehend bearbeitet worden. Aus den sorgfältigen Angaben über die Anatomie der Pfefferfrucht sei hier nur erwähnt, dass die Handelssorten Tellichery, Singapore, Malabar, Penang, Lampong und Aleppi in dem anatomischen Bau der Früchte keinen Unterschied aufweisen. In reinem Pfefferpulver sollen die Perispermzellen einzeln oder in Verbänden von mehreren der

dagegen in Aether leicht löslich. Die entfettete Droge wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht, welcher mit Schwefelsäure angesäuert ist, die vereinigten Auszüge werden mit reichlich viel Aether gemischt und dann so viel Wasser zugegeben, dass die Flüssigkeit sich in 2 Theile scheidet. Im ätherischen Antheile sind, sofern genügend Wasser und Aether zugesetzt war, beide Farbstoffe fast vollständig vorhanden. Dem durch mehrfaches Ausschütteln mit Wasser gereinigten Aether wird der rothgelbe Farbstoff durch Schütteln mit einer starken Lösung von Natriumacetat entzogen, wobei letztere sich violett färbt. Die nunmehr goldgelb gefärbte Aetherschicht enthält den braunen Farbstoff. Aus der Natriumacetatlösung wird durch Schwefelsäure der rothe Farbstoff in Form schöner orange- bis ziegelrother, aus feinen Nädelchen bestehender Flocken abgeschieden, welche durch Umkrystallisiren aus salzsäure- oder schwefelsäurehaltigem Wasser weiter gereinigt werden können.

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 9, 509; vom Verfasser eingesandt.

Menge nach überwiegen und das mikroskopische Sehfeld zum grössten Theile einnehmen. Daneben finden sich beim Weisspfeffer die charakteristischen Elemente der Samenschale, an der leuchtend rothbraunen Farbe der Gerbstoffschicht leicht erkennbar, Hufeisenzellen, Fetzen des parenchymatischen Gewebes der Oelschicht des Pericarpes, Stärkekörner, schliesslich Bestandtheile der Gewebsbündel: schlanke Spiralgefässe, dünne langgestreckte Bastfasern und Holzparenchym. Im Schwarzpfeffer finden sich ausser den genannten Elementen noch verschieden grosse Schollen von dunkelbrauner Farbe, aus Epidermiszellen und Hypoderm bestehend; in Verbindung mit diesen oder einzeln, die gelben Steinzellen und das braune geschrumpfte Parenchym der Stärkeschicht. Ausser den aufgeführten Elementen beobachtet man im Pfefferpulver häufig Gefässbündel, welche sich in ihrer Zusammensetzung von denen der Pfefferfrucht nicht unterscheiden, aber aus bedeutend grösseren Gefässen und Zellen zusammengesetzt sind als letztere. Diese Bündel stammen aus den Fruchtspindeln des Pfeffers, welche namentlich den geringeren Handelssorten stets beigemengt sind. In erster Linie lassen sich die Fruchtspindeln durch ihre eigenartig gebauten, dreikantigen, mehrzelligen Haare nachweisen, welche an den zahlreichen schüsselförmigen Narben sitzen, deren jede eine Beere getragen hat. Verhältnissmässig reich an Fruchtsticlen und Spindeln ist namentlich der Penangpfeffer.[1])

Am ausführlichsten bespricht Busse den Nachweis der Pfefferschalen im Pfefferpulver. Er fordert, dass die Zahlen für Aschen- und Sandgehalt des Pfeffers stets auf wasserfreie Trockensubstanz bezogen werden.[2]) Zur Bestimmung der letzteren werden 3—4 *g* der gepulverten Substanz 5 Stunden lang der Hitze des Wassertrockenschrankes ausgesetzt und dann in halbstündigen Zwischenräumen gewogen, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken ist. Die Asche wird bestimmt, indem man etwa 2 *g* des Pfefferpulvers im Platintiegel über kleiner Flamme langsam verkohlt bis keine Dämpfe[3]) mehr entweichen. Sobald die Kohle in's Glühen geräth, kann man die Flamme abstellen, und die glimmende Masse zur besseren Verbrennung sich selbst überlassen. Nach dem Erkalten wird

[1]) In zwei Sorten desselben wurden 1,6 und 1,8 % gefunden.

[2]) Eine Forderung, welche von mir schon im Jahre 1884 (diese Zeitschrift **23**, 512) gestellt worden ist. W. L.

[3]) Eine Entzündung der entweichenden Gase ist zu vermeiden.

die zerkleinerte Masse wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, das Ungelöste auf ein Filter gespült, ausgewaschen, das Filter mit Inhalt getrocknet, verascht, der Asche die Lösung zugefügt, verdunstet, der trockne Rückstand mit wenig Ammoniumcarbonat befeuchtet, erhitzt und die Gesammtasche gewogen. Um den Sandgehalt der Asche zu ermitteln, übergiesst man dieselbe mit verdünnter Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt durch ein aschefreies Filter, wäscht, trocknet, glüht und wägt. Der durch den Kieselgehalt des Vegetabils bedingte Fehler ist verschwindend.

Zur Bestimmung des alkoholischen Extractes trocknet Busse die grob gepulverte Substanz zunächst etwa 5 Stunden im Wassertrockenschrank, reibt dann in einer Porzellanschale fein, siebt durch ein Sieb von 0,25 *mm* Maschenweite[1]) und trocknet dann so lange, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. 5 *g* der so erhaltenen Trockensubstanz werden in einem Kolben von 400—500 *cc* Inhalt mit 80 *cc* absolutem Alkohol 5 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, die heisse Flüssigkeit wird nach dem Absetzen auf ein Filter decantirt und in einen etwa 400 *cc* fassenden Kolben filtrirt. Der Rückstand wird noch dreimal mit je 60—70 *cc* absolutem Alkohol einige Minuten lang gekocht, die Flüssigkeit zweimal in gleicher Weise decantirt und beim letzten Male das rückständige Pulver auf das Filter gespült, welches inzwischen durch Waschen mit heissem Alkohol von der aufgesogenen Extractlösung befreit worden ist. Das Pulver wird auf dem Filter noch so lange mit heissem Alkohol gewaschen, bis eine Probe des Filtrates nach dem Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt. Im Ganzen sind etwa 350 *cc* Alkohol erforderlich. Man destillirt hierauf die Hauptmenge des Alkohols ab, verdampft den Rest vorsichtig und trocknet den Rückstand im Wassertrockenschranke bis zur Gewichtsconstanz. Verfasser zieht diese directe Extractbestimmung der indirecten vor, und gibt an, dass er durch 36stündige Extraction im Soxhlet'schen Apparate bei lebhaftem Betriebe nicht annähernd so günstige Resultate erhalten habe.[2]) In Schwarzpfeffer wurden so 9,27 — 16,51 %[3]) Ex-

[1]) Die durch dieses Sieb bedingte Feinheit des Pulvers ist nach Busse wesentlich.

[2]) Es stimmt dies mit meinen eignen Erfahrungen, soweit der Soxhlet'sche Apparat in Frage kommt, überein. Die Ursache ist augenscheinlich die, dass der Alkohol im Soxhlet'schen Apparate eben nicht bei voller Siedetemperatur auf das Object wirkt. W. L.

[3]) Letztere Zahl in einer schlechten, staubhaltigen, selbst gemahlenen Probe.

tract, in Pfefferschalen 9,62—11,80 %, in Weisspfeffer 8,11—8,80 % gefunden.

Da die Extractbestimmung mithin für den Nachweis der Pfefferschalen nicht geeignet ist, von anderen Seiten auch der Werth der Cellulose- wie der Dextrose-Bestimmung in Zweifel gezogen ist, suchte Busse nach Substanzen, welche sich ausschliesslich in den Pfefferschalen finden, dem Samen dagegen fehlen. Zu diesen Substanzen gehören die färbenden Körper der Epidermis und der hypodermalen Parenchymschichten. Diese Pigmentkörper — vermuthlich Abkömmlinge des Pyrogallols — sind in absolutem Alkohol unlöslich. Sie lassen sich dem mit Alkohol erschöpften Pfefferpulver zum kleineren Theile mit Wasser oder wasserhaltigem Alkohol, vollständig durch wässrige Alkalien entziehen und aus dieser Lösung durch geeignete Reagentien wieder abscheiden. Verfasser wählte hierzu die Abscheidung als Bleiverbindung, und zwar in folgender Weise: 5 *g* der, wie oben vorgeschrieben, gepulverten und getrockneten Substanz werden in beschriebener Weise mit absolutem Alkohol vollkommen erschöpft und im Trockenschrank von anhaftendem Alkohol befreit. Das getrocknete Pulver wird sorgfältig vom Filter abgelöst, in einer kleinen Porzellanschale mit wenig kaltem Wasser zu einem dicken Brei angerieben und mit 50—60 *cc* kochenden Wassers in einen Kolben von etwa 200 *cc* Inhalt gespült. Man setzt 25 *cc* einer 100 *g* NaOH im Liter enthaltenden Lauge zu, versieht den Kolben mit Rückflussrohr und digerirt unter wiederholtem Umschütteln 5 Stunden im Wasserbade. Darauf wird die Flüssigkeit mit concentrirter Essigsäure versetzt, bis sie nur noch schwach alkalische Reaction zeigt, in einen 250 *cc*-Messkolben gegeben und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Man schüttelt kräftig um und lässt über Nacht absetzen.[1]) Man filtrirt am besten mittelst Saugpumpe und Witt'scher Platte durch ein doppeltes Filter. 50 *cc* des Filtrates werden in einem Messkolben von 100 *cc* Inhalt mit concentrirter Essigsäure bis eben zur sauren Reaction und darauf mit 20 *cc* einer 100 *g* Bleiacetat im Liter haltenden, ebenfalls schwach essigsauren Lösung versetzt. Man mischt durch vorsichtiges Umschwenken,[2]) füllt mit Wasser bis zur Marke auf

[1]) Während der warmen Jahreszeit muss die alkalische Flüssigkeit bald verarbeitet werden, weil sich in derselben leicht Bakterien ansiedeln, welche ihrerseits durch Bildung bleifällender Verbindungen die Ergebnisse beeinträchtigen können.

[2]) Um Schaumbildung zu vermeiden.

und schüttelt stark um. Nach dem Absetzen des Bleiniederschlages wird filtrirt. 10 *cc* des Filtrates werden zu 5 *cc* verdünnter (1 + 3) Schwefelsäure gegeben, die Mischung mit 30 *cc* absolutem Alkohol versetzt, nach längerem Absetzen filtrirt und der Niederschlag mit 80procentigem Alkohol ausgewaschen. Der getrocknete Niederschlag wird behutsam vom Filter gelöst, dieses zunächst im Porzellantiegel verascht, dann der Niederschlag zugegeben, und über der Bunsen-Flamme stark geglüht. Man lässt erkalten, befeuchtet mit concentrirter Schwefelsäure [1]), verjagt diese und glüht vorsichtig bis zur Gewichtsconstanz. Aus dem erhaltenen Gewicht berechnet sich die in der Flüssigkeit noch überschüssig gewesene Bleimenge. Zieht man dieselbe von dem bekannten ursprünglich der Pfefferlösung zugefügten Quantum ab, so erhält man das durch die Pfeffersubstanzen gebundene Blei.

Diejenige Menge metallischen Bleis (in Grammen ausgedrückt), welche durch die Blei fällenden Körper im Auszuge aus 1 *g* Pfefferpulver gebunden wird, nennt Busse die »Bleizahl« der betreffenden Probe.

Verfasser fand in 12 Proben Schwarzpfeffer als Bleizahl 0,047 bis 0,122 [2]), im Mittel 0,071; in 7 Proben Schalen 0,129 bis 0,157, im Mittel 0,138; in einer Probe Fruchtspindeln (Penang) 0,143; in 3 Proben Pfefferbruch von der Weisspfefferfabrikation 0,109 beziehungsweise 0,122 und 0,116; in einer Probe Pfefferstaub 0,122; in hellen Abfällen, welche zur Weisspfefferfälschung dienen, 0,109 und 0,082; in 2 hellen, kaum Schalen führenden Proben Weisspfeffer 0,006 und 0,013; in einer Probe »reingemahlenem«, schalenhaltigem Penang (dunkler als vorige) 0,027. Proben, welche sich durch abnorm hohen Aschen- oder Sandgehalt auszeichneten, wurden von der Bestimmung der Bleizahl ausgeschlossen, weil bei solchen in der Praxis die Aschen- und Sandbestimmung maassgebend sein wird.

Verfasser gibt an, dass sich durch seine indirecte Bestimmung der in der Fruchtschale des Pfeffers enthaltenen Blei bindenden Körper Beimischungen von Schalen und schalehaltigen Abfällen im Pfefferpulver

[1]) Bei stärkereichem Weisspfeffer empfiehlt es sich, die hinderlichen Dextrine durch mehrstündiges Erwärmen der mit Schwefelsäure versetzten Bleilösung zu invertiren.

[2]) Hierunter eine schlechte Sorte Penang, sehr reich an kleinen, geschrumpften Körnern und Staub mit 0,116, und die schlechteste Sorte Penang, ausschliesslich sehr kleine, geschrumpfte Körner, Schalen und Sand enthaltend mit 0,122. Alle anderen Sorten hielten sich unter 0,075.

nachweisen lassen, wenn solche in praktisch erheblicher Menge vorhanden sind.

Die Muskatnüsse hat Walter Busse in seiner zweiten Abhandlung über Gewürze[1]) behandelt. Er unterscheidet echte Muskatnüsse von Myristica fragrans Houtt. und lange Muskatnüsse von Myristica argentea Warb. Letztere werden auch als Macassar- und als Papua-Nüsse bezeichnet. Die langen Muskatnüsse sind weicher als die echten und oft bröcklig, von milderem Geruch und etwas anderem, weniger feinem Aroma. Sie sind billiger als die echten Muskatnüsse. In ihrem anatomischen Bau[2]) zeigen die Samen der Myristica fragrans und der Myristica argentea keine wesentlichen Unterschiede. Ich muss mich darauf beschränken, aus diesen botanischen Ausführungen hervorzuheben, dass die Stärke charakteristisch gebaut ist, so dass sie zum Nachweis von Muskatnuss in Gemischen dienen kann. Dieselbe bildet sowohl einzelne recht grosse als auch zusammengesetzte Körner, welche aus 2—10 oder 12 (nach Tschirch bis 20) Theilkörnern bestehen. An jedem Korn ist ein Spalt sichtbar.

Busse bestimmte die Asche von 2,5 *g* frisch zerriebener Substanz in der bei Untersuchung des Pfeffers (siehe oben) von ihm angegebenen Weise, und hält den von der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie 1890, sowie später von Anderen angenommenen Grenzwerth, 5 % Gesammtasche, 0,5 % in Salzsäure unlösliche Aschenbestandtheile (Sand) als auch für lange Nüsse sehr passend gewählt, obgleich er in einigen schlechten Sorten[3]) etwas mehr fand. Das ätherische Oel hat Busse nicht bestimmt, weil seiner Ansicht nach die Prüfung mit den Sinnesorganen ausreicht, den Werth der Muskatnüsse zu bestimmen. Die Verflüchtigung des ätherischen Oeles soll in guten, unverletzten Nüssen so gering sein, dass selbst langjähriges Lagern auf die Güte der Waare keinen Einfluss hat.

Zur Bestimmung des Fettes werden etwa 2 *g* des durch Reiben der Nüsse auf einem gewöhnlichen Küchen-Reibeisen gewonnenen groben

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt **11**, 390; vom Verfasser eingesandt.

[2]) welcher von Busse unter Beigabe entsprechender Abbildungen eingehend beschrieben ist.

[3])

Oelnüsse	5,598 % Gesammtasche,	0,158 % Sand.
Desgl.	6,792 „ „	0,215 „ „
Desgl. zu Mahlzwecken, geringste Sorte	5,385 „ „	0,040 „ „

Pulvers im Soxhlet'schen Extractionsapparat 8 Stunden lang mit Aether extrahirt. Die so extrahirte Substanz wird getrocknet und mit der doppelten Menge geglühten Quarzsandes fein zerrieben. Man gibt nun das Gemenge wieder in den Apparat und extrahirt so lange mit Aether, bis eine Probe der Extractionsflüssigkeit nach dem Verdunsten keinen wägbaren Rückstand mehr hinterlässt, wozu meist 4 Stunden ausreichen.

Da sich die letzten Spuren Wasser und ätherisches Oel aus dem Fettrückstand nicht leicht verjagen lassen, auch bei längerem Erwärmen bisweilen eine Zersetzung des Fettes durch Oxydation eintritt, so empfiehlt es sich, die Oberfläche der Fettschicht nach Möglichkeit zu vergrössern und nur so lange zu erwärmen, bis Wasser und ätherisches Oel bis auf ganz geringe Spuren verjagt sind, was ungefähr in 5 Stunden erreicht wird. Zu dem Zwecke gibt man nach dem Verdunsten des Aethers etwa 8 *g* ausgeglühten Quarzsand in den Extractionskolben, ausserdem einen tarirten Glasstab und erwärmt das Gemisch im Wassertrockenschrank unter wiederholtem Umrühren genau 5 Stunden lang. Meist zeigte sich in der fünften Stunde nur noch eine Gewichtsabnahme von Decimilligrammen.

Das durch Extraction mit Aether gewonnene und von dem ätherischen Oel befreite Fett der echten Nuss ist röthlich oder bräunlichgelb und fest, bei schlechten Sorten erhält man eine braune oder rothbraune schmierige Masse. Die Nüsse von Myristica argentea liefern ein bedeutend helleres Fett, welches in reinem Zustande erstarrt weisslichgelb aussieht. Verfasser fand bei 9 Proben echter Nüsse 30,380—40,573 % Fett, in einer solchen »zu Mahlzwecken« bezeichneten allerdings nur 15,655 %. 6 Proben langer Nüsse liessen 31,679—38,174 % Fett gewinnen.

Analysen alizaringefärbter Baumwollstoffe haben C. Liebermann und P. Michaelis[1]) auf folgendem Wege ausgeführt: Die ausgemessene, ungefähr 2000 *qcm* grosse Stoffprobe wurde in einem cylindrischen Glasstöpselgefäss mit etwa 200 *cc* absoluten Aethers überschichtet über Nacht stehen gelassen, darauf ein zweites und drittes Mal mit Aether behandelt. Die vereinigten Aetherlösungen enthielten nun alle freie Oelsäure nebst einer Spur Farbstoff. Dieselben wurden abdestillirt und der gelbe Rückstand in einer tarirten Glasschale bei 80° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Man erhält so das Gewicht der

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 3009; von den Verfassern eingesandt.

»unverbundenen Oelsäure«. Dieselbe enthält noch kleine Mengen aus Thonerde bestehender Asche, welche wohl von etwas in die Aetherlösung übergegangener ricinusölsaurer Thonerde herrühren.

Der mit Aether extrahirte Stoff wird nun, ohne ihn aus dem Gefäss herauszunehmen, durch einen Luftstrom vom Aether befreit,[1]) mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,125 übergossen und 12 Stunden stehen gelassen. Die rothe Farbe ist dann durchweg zerstört und an ihre Stelle die rein gelbe der Alizarinfarbstoffe getreten. Die salzsaure Lösung wird nun in eine Porzellan- oder Platinschale abgegossen und zur Trockne verdampft. Die Stoffprobe übergiesst man in dem ursprünglichen Gefäss mit Alkohol, um die Hauptmenge des Farbstoffs und der gebunden gewesenen Oelsäure abzuziehen. Durch mehrmaliges Abgiessen und Aufgeben neuen Alkohols erhält man den Stoff sehr bald rein weiss. Die alkoholischen Auszüge werden für sich zur Trockne gebracht, die Probe nochmals mit verdünnter wässriger Salzsäure ausgezogen und endlich die Abdampfrückstände sämmtlicher, alkoholischer und wässriger, saurer Auszüge vereinigt. Der ausgezogene Stoff enthält meist nur noch sehr wenig Asche, welche in Rechnung gestellt werden kann.

Die vereinigten, zur Trockne gebrachten Abdampfungsrückstände werden mit einigen Tropfen Salzsäure befeuchtet und mit kaltem Wasser aufgenommen, wobei die Mineralbestandtheile in Lösung gehen, Farbstoff und Oelsäure aber ungelöst bleiben. Letztere werden auf einem tarirten, mit Wasser benetzten Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Der gewogenen Masse wird durch Schwefelkohlenstoff die Oelsäure völlig entzogen. Nach dem Verdunsten der Lösung und Trocknen bei 80° C. erhält man das Gewicht der »gebundenen Oelsäure«. Dieselbe ist ziemlich stark braun gefärbt, enthält jedoch keine wesentlichen Mengen Alizarin. Der durch Schwefelkohlenstoff ungelöste Farbstoff wird getrocknet und gewogen. Er besteht aus Alizarin und den beiden technischen Purpurinen. Zur Ermittelung des ungefähren Mischungsverhältnisses kann man den Farbstoff in möglichst wenig Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure lösen, durch Wasserzusatz möglichst vollständig auskrystallisiren lassen und die so erhaltene Substanz der Elementaranalyse unterwerfen.

Die saure Lösung der Mineralbestandtheile ist stets etwas gelblich gefärbt. Die betreffende Menge ist jedoch so gering, dass sie vernach-

---

[1]) um ihn besser benetzbar zu machen.

lässigt werden kann. Es hat sich auch gezeigt, dass man Zinn, Thonerde und Kalk in der Lösung direct bestimmen kann, ohne dieselbe zur Zerstörung der organischen Substanz mit Soda einzudampfen und mit Salpeter zu glühen.

Zur Werthbestimmung von Mergeln für hydrauliche Zwecke haben G. Lunge und M. Schochor-Tscherny[1]) folgende chemische Methode ausgearbeitet und ausführlich begründet: Man erhitzt bei ganz gleichmässigem Materiale ein Stück, oder bei mangelnder Gleichmässigkeit eine den Durchschnitt repräsentirende Anzahl kleiner Brocken, des (nicht weiter zu zerkleinernden[2]) Mergels im Platintiegel 2 Stunden lang auf heftige Rothgluth, wenn möglich auf Weissgluth, pulvert den Glührückstand fein und kocht denselben, oder einen bestimmten Antheil desselben, zuerst mit verdünnter Salzsäure[3]), dann mit fünfprocentiger Natriumcarbonatlösung[4]) aus. In den beiden Flüssigkeiten befinden sich nun die gesammte aufgeschlossene Kieselsäure und die Silicate, während das unaufgeschlossene Silicat und die unaufgeschlossene Kieselsäure als Rückstand bleiben. Nach beiden Auskochungen wird jedesmal sorgfältig gewaschen. Der unlöslich gebliebene Rückstand wird getrocknet und geglüht. Er soll dann einen möglichst geringen Bruchtheil des Mergels ausmachen.

Verfasser stellen zwar noch keine Grenzwerthe auf, bei welchen ein nach ihrem Verfahren untersuchter Mergel als »gut« oder »brauchbar« bezeichnet werden kann, doch zeigten sich drei untersuchte Mergel mit 19—24 % unlöslichem Rückstand, im Grossen gebrannt, als unbrauchbar. Mörtel aus einem Mergel mit 5,83 % Rückstand begann nach 20 Minuten zu erhärten, zeigte eine Bindezeit von 6 Stunden, ein specifisches Gewicht von 3,04, war volumbeständig, zeigte nach 7 Tagen 4,1, nach 28 Tagen 4,2 *kg* pro *qcm* Zugfestigkeit und nach 7 Tagen 30 *kg*, nach 28 Tagen 31,1 *kg* Druckfestigkeit pro *qcm*. Mörtel aus einem Mergel mit 1,36 % Rückstand begann nach 5 Minuten zu erhärten, zeigte eine Bindezeit von 9 Minuten, ein specifisches Gewicht von 3,09, war volumbeständig, ergab

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 481; von den Verfassern eingesandt.

[2]) Um den Feinheitszustand der Gemengtheile des Mergels und die Vertheilung derselben nicht zu verändern.

[3]) 1 Theil rauchende Salzsäure 3 Theile Wasser.

[4]) Bei Anwendung von Carbonat gehen die Filtrationen besser von Statten als bei Anwendung von Aetznatron, auch würde letzteres Quarz in erheblichen Mengen lösen.

nach 7 Tagen eine Zugfestigkeit von 12,8, nach 28 Tagen eine solche von 14,1 *kg* pro *qcm* und nach 7 Tagen eine Druckfestigkeit von 89,7, nach 28 Tagen eine solche von 113,4 *kg* pro *qcm*.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften in Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten, Körpertheilen etc. von Georg Dragendorff ist jetzt in vierter, völlig umgearbeiteter Auflage erschienen[1]. Die zahlreichen Arbeiten Dragendorff's und seiner Schüler finden sich hier zusammengefasst mit den neuesten Fortschritten auf dem Gebiete, so dass die vorliegende neue Auflage wiederum in ihrer Art als das leitende Werk angesehen werden kann, als welches die früheren Auflagen schon ihrer Zeit unbestritten gegolten haben.

Cytisin — der giftige Bestandtheil von Cytisus Laburnum und anderer Cytisus-Arten — ist bekanntlich nach den Arbeiten von van de Moer[2] und von Partheil[3] identisch mit dem Gerrard-schen Ulexin aus Ulex europaeus. Neuerdings hat nun P. C. Plugge[4] auch die Identität dieses Körpers mit dem Sophorin aus dem Samen von Sophora tomentosa nachgewiesen. In dem Samen von Sophora Japonica, Sophora Japonica pendula und Sophora affinis fand Plugge dagegen kein Alkaloid. Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes wurden 5 *g* des vorher bei 50 ° C. getrockneten Samenpulvers mit einer gleichen Menge Aetzkalk und so viel Wasser gemischt, dass ein dicker Brei entstand. Letzterer wurde auf dem Wasserbade ausgetrocknet und im Soxhlet'schen Apparate mit Chloroform ausgezogen. Von der auf diese Weise erhaltenen Lösung wurde das Chloroform abdestillirt, der Rückstand mit warmem Wasser ausgezogen und diese Lösung zur Trennung von etwas Fett filtrirt. Die also erhaltene Lösung von Sophorin wurde mit $^1/_{100}$ Normal-Schwefelsäure titrirt. Als Indicator diente Lackmustinctur nach Lüttke's[5] Vorschrift. Verfasser fand hiernach in dem Samen der Sophora tomentosa 2,065 % Sophorin.

---

1) Göttingen 1895, Vandenhoeck und Ruprecht.
2) Archiv d. Pharmacie **229**, 48.
3) Ebenda **230**, 448 und **232**, 161.
4) Archiv d. Pharmacie **232**, 444.
5) Diese Zeischrift **31**, 692.

Das reine, durch Verdunsten seiner Lösung in Chloroform als strahlig-krystallinische Masse, durch Abscheidung aus der Lösung in Chloroform mittelst Ueberschichten von Aether und ruhiges Stehenlassen in grösseren Nadeln erhaltene Alkaloid zeigt grosse Neigung, sich an feuchter Luft gelb zu färben. Das bei 90° getrocknete Alkaloid (welches bei dieser Temperatur auch die aufgenommene Kohlensäure abgegeben hat) schmilzt bei 152—153°, ist ziemlich leicht sublimirbar, leicht löslich in Wasser, in verdünntem und absolutem Chloroform und in Essigäther, wenig löslich in Amylalkohol, Benzol und käuflichem Aether, unlöslich in absolutem Aether, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. $[a]_D$ erwies sich bei Sophorinnitrat $\left(\frac{100\,d}{l\,c}\right) = 93^{0}\,32'$, bei Cytisinnitrat $= 93^{0}\,26'$.

Das freie Alkaloid färbt concentrirte Schwefelsäure nicht, auch nicht beim Erwärmen. Erdmann's Reagens färbt orangegelb. Concentrirte Salpetersäure färbt erst beim Erwärmen rothgelb, Zusatz von alkoholischem Kali macht diese Färbung dunkler. Concentrirte Schwefelsäure und Zucker geben keine Reaction. Concentrirte Schwefelsäure und Kaliumbichromat färben nach einigem Stehen grün. Bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Ceroxydul, mit concentrirter Schwefelsäure und Vanadinsäure, mit Fröhde's Reagens, mit Calciumhypochlorit und beim Eindunsten mit verdünnter Phosphorsäure wurde keine Reaction erhalten. Beim Eindunsten mit verdünnter Salzsäure bleibt ein schwach gelb gefärbter Rückstand.

Charakteristisch für das Alkaloid ist die Reaction van de Moer's, prächtige Blaufärbung [1]) mit Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd. Mit den allgemeinen Alkaloidreagentien Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure, de Vrij-Sonnenschein's Reagens, Jodjodcadmium, Kaliumwismuthjodid, Phosphorwolframsäure, Jodjodkalium, Jodkalium-Quecksilberjodid, Bromwasser gibt das Alkaloid Fällungen. Quecksilberchlorid oder Tanninlösung fällen nicht. Mit Ditmar's Reagens (Chlorjod) gibt selbst 5procentige Cytisinnitratlösung keine Reaction.

Das Cytisin (Sophorin) besitzt die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$, das neutral reagirende Sulfat die Formel $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2SO_4$.

---

[1]) Charakteristische Absorptionsstreifen wurden in dem Spectrum derselben nicht gefunden.

Weinstatistik für Deutschland.

VIII.

Die Jahresversammlung der Commission zur Bearbeitung einer Weinstatistik fand am 23. Juni 1895 in Freiburg i. Br. unter dem Vorsitze des Herrn Hofrath Hilger-München statt. Ausser dem Vorsitzenden waren anwesend die Herren Prof. Abel-Stuttgart, Prof. Barth-Rufach, Dr. W. Fresenius-Wiesbaden, Dr. Kulisch-Geisenheim, Dr. Mayrhofer-Mainz, Prof. Medicus-Würzburg, Dr. Möslinger-Neustadt a. H., Geh. Hofrath Nessler-Karlsruhe, Dr. Omeis-Würzburg, Dr. Weller-Darmstadt und als Protokollführer Dr. Hädrich-Rufach.

Die Versammlung erhebt sich zu Ehren des verstorbenen Prof. Dr. Borgmann von den Plätzen.

Dr. Gantter-Heilbronn, der abgehalten war der Versammlung beizuwohnen, macht brieflich Vorschläge über Abänderung und Wichtigkeit der Glycerinbestimmung.[1])

In erster Linie wurden die Ergebnisse der nachstehend veröffentlichten statistischen Untersuchungen von Mosten und Weinen, soweit sie bereits fertig gestellt waren, mitgetheilt und besprochen. In den 1894er Weinen waren nur ganz ausnahmsweise Abnormitäten gefunden worden. Allgemein wird das im Vergleich zu 1893 geringere specifische Gewicht der 1894er Moste und ein sehr starkes Zurückgehen ihrer Gesammtsäure während und nach der Hauptgährung hervorgehoben.

Die Befürchtung, dass die schon zur Zeit des ersten Absticbes abnorm aschenarmen Weissweine von 1893 während der Entwickelung zu fertigen Weinen in ihrem Aschengehalt noch weiter zurückgehen würden, hat sich nicht bestätigt. 1894 sind die abnorm niederen Aschenwerthe nicht wiedergekehrt. Es wird anerkannt, dass durch die ganz allgemeine Normirung der unteren Grenze des Aschengehaltes von 0,14 *g* in 100 *cc* den aschenarmen Mosel- und Rheinweinen eine rationelle Verbesserung erschwert wird, während doch diese Weine infolge eines hohen Säure- und niederen Alkoholgehaltes oft der Verbesserung bedürfen. Es sei daher dringend erwünscht, dass jene allgemeine Grenze für den Aschengehalt durch besondere untere Grenzwerthe für jedes deutsche Weinbaugebiet ersetzt werde.

Die Commission nimmt bei dieser Gelegenheit auch Stellung zu der Frage, wie man sich bei der Beurtheilung von solchen Weinen zu verhalten hat, deren Aschengehalt durch den Gebrauch kochsalzhaltiger Zusätze innerhalb der Grenzen kellermässiger Behandlung (Schöne, Wasser)

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 421.

erhöht worden ist. Da in den Bundesrathsbeschlüssen vom 29. April 1892 ausgesprochen ist, dass durch den Zusatz wässriger Zuckerlösung der Gehalt der Weine, welche einem inländischen Weinbaugebiet entsprechen sollen, an Mineralbestandtheilen nicht unter 0,14 *g* in 100 *cc* herabgesetzt werden darf, deutsche Weine aber von Natur aus nur etwa 0,002—0,005 *g* Chlornatrium in 100 *cc* enthalten, so wird man in den Weinen mit mehr als 0,005 *g* Chlornatrium auch entsprechend mehr Gesammtasche erwarten dürfen. Dem kaiserlichen Gesundheitsamte sei daher der Wunsch auszudrücken, es möge bei der amtlichen Anleitung zur Untersuchung des Weines in ähnlicher Weise, wie dies bei dem Extract geschehen ist, auch bezüglich des Gehaltes an Mineralstoffen die Erläuterung geben, dass der 0,005 *g* in 100 *cc* überschreitende Gehalt an Chlornatrium für die Beurtheilung des Weines nach Maassgabe der Bekanntmachung des Bundesrathes vom 29. April 1892 von dem gefundenen Gehalt an Gesammtmineralstoffen in Abzug zu bringen sei.

Die in der letzten Weinstatistikpublication (diese Zeitschrift **33**, 630) veröffentlichten »Beschlüsse« der Commission über die engere Begrenzung des Glycerin-Alkoholverhältnisses sind als vorläufige Vorschläge aufzufassen, welche durch möglichst zahlreiche Untersuchungen nicht nur von Naturweinen, sondern auch von gallisirten Weinen, auf das eingehendste zu prüfen sind. Es wird als nothwendig erkannt, dass auch von einzelnen Mitgliedern der Commission nach bestimmten Normen selbst gallisirte Weine hergestellt und gleichzeitig mit den als Unterlage dienenden Naturweinen namentlich auf das Verhältniss zwischen Glycerin und Alkohol und auf das Verhältniss zwischen Glycerin und Gesammtextract untersucht werden. Die aus diesen Arbeiten bis zur nächsten Zusammenkunft gewonnenen Ergebnisse sollen dann dem chemischen Sachverständigen als Anhalt für die Erkennung eines etwaigen Glycerinzusatzes im Wein dienen. Eine grössere Sicherheit in dieser Beziehung ist um so dringender nothwendig, als die hohen Werthe, bis zu denen nach den gegenwärtigen Anschauungen der Glyceringehalt im Verhältniss zum Alkohol hinaufgehen kann (14 Glycerin auf 100 Alkohol), thatsächlich doch nur bei den körperreichen, hochfeinen Gewächsen des Rheingaues beobachtet worden sind. Werden diese hohen Glycerinwerthe ohne Weiteres auch für die gewöhnlichen kleinen Handelsweine als normale Gährungsergebnisse angesehen, so führt dies dazu, dass der Weinfälscher einem beim Gallisiren übermässig gestreckten Wein, der dadurch zu arm an Extract geworden ist, ungestraft durch einen gewissen Glycerinzusatz aufhelfen darf. Gelingt es aber, für die gewöhnlichen Handelsweine das Glycerin-Alkoholverhältniss nach oben enger zu begrenzen, so wird diesem Gebahren ein Riegel vorgeschoben.

Bezüglich des Absatzes 2 der in dieser Zeitschrift **33**, 630 über den Extractgehalt der Rothweine aufgestellten Gesichtspunkte wird anerkannt, dass die untere Grenze für den Extractrest nach Abzug der freien Säure bei Rothweinen wenigstens auf 1,1 *g* in 100 *cc* erhöht werden sollte, um der allzuweit gehenden Herstellung von rothen Tresterweinen entgegenzuarbeiten. Ein dementsprechender Antrag mit eingehender

Motivirung möge dem Kaiserlichen Gesundheitsamte vorgelegt werden, damit dieses beim Bundesrath eine die Rothweine besonders berücksichtigende Ergänzung der Bekanntmachung vom 29. April 1892 erwirke.

Hinsichtlich des Extract- und Säuregehaltes von Weissweinen wird betont, dass der Vorschlag 1, diese Zeitschrift **33**, 625, weniger die zu sehr durch Gallisiren gestreckten Weine, als vielmehr namentlich die Tresterweinverschnitte treffen soll, die bei niederem Säuregehalt häufig nur eben 1,5 *g* Gesammtextract zeigen. Auch dieser Vorschlag sei als Antrag mit Motiven im gleichen Sinne dem Gesundheitsamte vorzulegen.

Es wird fernerhin hervorgehoben, dass bei Benutzung der Scheibler'schen Tabelle für Rohrzuckerlösungen zur Extractbestimmung in Süssweinen, wie sie vom Gesundheitsamte vorgeschlagen ist, erhebliche Fehler entstehen können. Die Scheibler'sche Tabelle gibt z. B. bei Süssweinen von etwa 18 % Extract Werthe, welche um $^1/_2$ % niedriger sind, als die entsprechenden Werthe einer auf directen Bestimmungen an Mosten beruhenden Tabelle von Halenke und Möslinger.[1]) Da die indirecte Extractbestimmung zur Ermittelung des zuckerfreien Extractes von grösstem Werthe für die Süssweinbeurtheilung ist, so kann eine auf Bestimmungen an Traubensäften gegründete Tabelle hierfür nicht entbehrt werden. Es ist daher dem Gesundheitsamte das Gesuch auszusprechen, dass für die Extractbestimmung in Süssweinen die Halenke-Möslinger'sche Tabelle als maassgebend angenommen werden möge.

Zur Sichtung des einzuliefernden Analysenmateriales für die 1894er Weinstatistik und zur Redaction des Berichtes hierüber wird durch Zuruf eine Commission, bestehend aus den Herren Professor Barth, Dr. W. Fresenius, Dr. Kulisch, Dr. Möslinger und Geh. Hofrath Nessler ernannt, welche dem Vorsitzenden bei allen technischen Fragen zur Seite steht.

Als Ort zur Abhaltung der nächsten Jahresversammlung wird Wiesbaden in Vorschlag gebracht und als Zeitpunkt wiederum der Juni in Aussicht genommen.

Im Anschluss an das Protokoll über die Freiburger Versammlung sei noch mitgetheilt, dass die Ergebnisse der officiellen Weinstatistik für 1893, deren Material sich mit dem der letzten Veröffentlichung in dieser Zeitschrift **33**, 629 zu Grunde liegenden im wesentlichen deckt, von Regierungsrath Dr. J. Moritz[2]) in übersichtlicher Weise zusammengestellt sind. Diese Arbeit ist somit als eine werthvolle Ergänzung der letzten Veröffentlichung an dieser Stelle zu betrachten.

Die nachfolgenden Mittheilungen beziehen sich auf die Weinbaugebiete **Rheinhessen, Bergstrasse** incl. **Odenwald** und **Oberhessen, Rheingau** incl. **Maingau** und **unteres Rheinthal, Mosel-** und **Nahethal, Ost-** und **Mitteldeutschland, Rheinpfalz, Baden, Lindau, Württemberg, Unterfranken** und **Elsass-Lothringen.**

Betreffs der Bedeutung der Zahlen sei auf das im letzten Bande S. 631 Gesagte verwiesen.

---

[1]) Diese Zeitschrift **34**. 272.

[2]) Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte **11**, 450.

Weinbaubezirk: Rheinhessen.
(Dr. Mayrhofer.)

A. ***Moste*** *(a. abgekürzte Untersuchung).* ***Jahrgang 1894.***

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Freie Säure ‰
1	Alsheim	Sandhöhle	Sandiger Letten	11./X.	Oesterreicher u. Riesling	66,5	9,9
2	„	Krummsteig	—	12./X.	„ „	66,0	16,6
3	Bodenheim	Bayn	Heller Lehmboden	10./X.	Portugieser	64.2	13,12
4	Elsheim	Blume	Letten (gute Lage)	30./X.	Oesterreicher	69,4	8,6
5	„	Rosengarten	„ (gute Lage)	„	Riesling	66,5	10,4
6	„	a. d. Letten	Lehmboden (mittel)	„	„	55,5	10,2
7	„	Neuenberg	Kies (geringe Lage)	„	Riesling, Oesterreicher, Traminer	55,5	10,3
8	Essenheim	Müllersand	Steiniger Boden (gute Lage)	„	Oesterreicher	61,4	10,1
9	„	Krötenpfuhl	Letten (Mittellage)	„	Gemischter Satz	50,3	11,0
10	„	Schmitthans	„ (bessere Lage)	„	Oesterreicher u. Gutedel	46,8	11,1
11	Gross-Winternheim	Kreutz	Schwerer Lehmbod. (Mittellage)	„	Oesterreicher	50,7	10,8
12	„	Berg	Geringe Lage	„	„	56,7	11,2
13	Guntersblum	Berglagen	—	3./X.	Portugieser	58,5	12,37
14	„	a. d. Sand	—	„	„	84,6	10,12
15	„	Sand	—	10./X.	Oesterreicher	89,0	11,4
16	„	Steig und Steinberg	—	16./X.	Oesterreicher, Riesling	70,8	11,4

17	Hahnheim	Knopf	Sandiger Lehm	29./X.	Oesterreicher	69,7	10,2
18	„	Loch	Thonbod. (schwerer)	„	„	58,7	8,8
19	„	Neuberg	Letten	„	„	64,7	10,6
20	Harxheim	Lieth	Letten (bessere Lage)	„	„	55,8	15,2
21	„	Schlossberg	Schwarzer Thonbod. (bessere Lage)	„	„	55,5	14,3
22	„	Loch	Löss	„	„	63,5	14,4
23	Mommenheim	Silbergrub	Letten (gute Lage)	29./X.	„	56,5	11,8
24	„	Hühnerscharr	Leichter Boden	„	„	54,4	11,5
25	„	Im Damm	Schwerer Boden	„	„	50,0	10,8
26	Niederolm	Höll	Lehm	27./X.	„	66,3	8,0
27	„	Geyerschall	Sand und Lehm (bessere Lage)	„	„	59,3	10,4
28	„	Diebszimmer	Steiniger Kies (gute Lage)	„	„	53,1	13,4
29	Nieder-Saulheim	Hölle	Sand und Kies (gute Lage)	29./X.	Meist Oesterreicher	65,6	12,0
30	„	Westernberger	Letten (Mittellage)	„	Oesterr., 1/5 Traminer	65,9	12,18
31	„	Gabelsberg	„ „	„	Oesterreicher	49,0	11,6
32	„	Hauben	„ (gute Lage)	„	„	50,2	12,19
33	Nierstein	Galgenberg	—	„	—	58,0	12,7
34	„	Fockenberg	—	„	—	61,2	9,98
35	Oppenheim	Garten	—	10./X.	Oesterreicher, Burgund. und Traminer	70,2	11,2
36	„	„	—	„	Oesterreicher Burgund. und Traminer	53,4	12,37
37	„	Rosswiese	—	16./X.	Oesterreicher u. Riesling	66,6	9,00

Weinbaubezirk: Rheinhessen.
(Dr. Mayrhofer.)

A. Moste (a. abgekürzte Untersuchung). *Jahrgang 1894.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Freie Säure ‰
38	Osthofen	Kirchberg (gut)	—	11./X.	Riesling, Traminer und Oesterreicher	71,1	11,7
39	Partenheim	Himmelberg	Schwerer Letten (beste Lage)	27./X.	Oesterreicher	59,0	13,2
40	„	a. d. Berg	Schwerer Letten (Mittellage)	„	Oesterr., Kleinberger	60,0	11,06
41	„	Steinkaut	Schwerer Letten (geringere Lage)	„	„	54,0	14,6
42	Selzen	Mörtel	Letten (geringe Lage)	29./X.	Oesterreicher	51,2	11,4
43	„	Platte	„ (beste Lage)	„	„	63,0	10,8
44	„	Sand	Sand (Mittellage)	„	„	62,0	9,8
45	Sörgenloch	Vordernberg	Kies (bessere Lage)	„	„	66,80	10,0
46	„	Möhlborn	„ „ „	„	„	66,8	11,2
47	Sprendlingen	Langehlen (junges Feld)	Thon und Kies (Mittellage)	27./X.	„	65,0	7,9
48	„	Geiersberg	Schwerer Thonbod. (Mittellage)	„	Kleinberger	67,0	9,6
49	„	Steinberg	Leichter schwarzer Boden mit Sand und Kies	„	Oesterreicher u. etwas grosse Traminer	57,0	14,0
50	Stadecken	Horn und Spitzberg	Letten (besser. Lagen)	30./X.	Riesling, Oesterreicher	71,4	9,0

51	Stadecken	Flügel und Junkern	Letten (mittl. Lagen)	30./X.	Grosse Traminer und Oesterreicher	64,3	11,8
52	„	„	„ „ „	„	„	61,4	10,5
53	„	Grieck	Letten (geringe Lag.)	„	Oesterreicher	59,4	11,4
54	„	Verschiedene Lagen	„ „ „	„	—	60,3	10,4
55	Udenheim	Hochgewann	Humoser Thonboden	29./X.	Oesterreicher	55,7	11,8
56	„	Sand	Sandiger Lehm	„	„	63,7	10,8
57	Vendersheim	Weinheimer Weg und Wasserkaut	Schwarzer schwerer Boden (Mittellage)	27./X.	„	60,1	12,0
58	„	Kröhlen (junges Feld)	Letten (Mittellage	„	„	56,5	12,0
59	„	Guldenloch	„ (beste Lage)	„	„	66,5	9,2
60	„	Hagelküppe	Letten, guter Boden (aber Nordlage)	„	„	55,5	13,6
61	Waldüversheim	Farrenberg	—	„	—	62,0	12,7
62	Weisenau	Berg	Löss	3./X.	Portugieser und etwas Burgunder	77,8	15,0
63	„	„	„	28./X.	Gemischt, Oesterreicher	71,4	8,4
64	Wörrstadt	Kachelberg	Letten (gute Lage)	27./X.	Oesterreicher	60,5	9,0
65	„	Desterberg	Lehm und Kies (gute Lage)	„	„	54,7	12,4
66	Gaualgesheim	Steinert	Grober Kiesboden	24./X.	Tokayer und Gewürztraminer	82,6	7,2
67	„	Kühruh	Leichter Lehmboden	„	Oesterreicher	62,2	13,0
68	„	Johannisberg	Kies und schwerer Lehmboden	„	„	62,7	12,0
69	„	Bums.	Schwarzgrund und Letten	25./X.	„	63,7	12,38

A. Moste (b. ausführlichere Untersuchung). Weinbaubezirk: Rheinhessen.

(Dr. Mayrhofer.)

Laufende Nr. die der Tabelle a.

Jahrgang 1894.

Laufende Nr.	Gemarkung.	Spec. Gewicht bei 15 °C.	Säure ‰	Polarisation 100 *mm* Rohr ° W.	Invertzucker gewichts-analyt. %	Dextrose %	Lävulose %	Auf 1 Theil Dextrose treffen Theile Lävulose	Mineralstoffe %	Extract (Tabelle) %	Gesammt-Weinsäure %
1	Alsheim	1,0665	9,9	—3,39	15,27	7,57	7,70	1,01	0,67	17,47	—
11	Gross-Winternheim	1,0507	10,8	—2,58	9,08	4,11	4,97	1,2	—	13,39	0,490
13	Guntersblum	1,0585	12,37	—2,43	11,34	5,67	5,67	1,0	—	15,35	—
14	„	1,0846	10,12	—3,96	17,80	8,82	8,98	1,02	—	22,24	—
16	„	1,0708[1])	11,4	—	—	—	—	—	—	18,51	—
29	Nieder-Saulheim	1,0656	12,0	—3,73	12,8	5,74	7,06	1,20	—	17,21	0,610
30	„	1,0659	12,18	—3,50	12,66	5,81	6,86	1,18	—	17,34	0,600
35	Oppenheim	1,0702	11,20	—3,27	14,52	7,16	7,36	1,03	0,40	18,43	—
36	„	1,0534	12,37	—2,46	9,87	4,68	5,19	1,11	0,37	13,97	—
37	„	1,0666	9,0	—3,39	13,62	6,52	7,10	1,09	0,78	17,48	—
38	Osthofen	1,0711	11,70	—3,16	15,55	7,9	7,65	0,96	0,78	18,67	—
39	Partenheim	1,059	13,2	—3,39	12,04	5,48	6,56	1,19	—	15,50	0,600
40	„	1,060	11,06	—3,16	12,04	5,64	6,40	1,1	—	15,76	0,560
41	„	1,0540	14,62	—2,85	10,23	4,67	5,56	1,1	—	14,18	0,600
42	Selzen	1,0512	11,4	—2,3	7,45	3,19	4,26	1,3	—	13,42	0,390
						schwach angegohren					
49	Sprendlingen	1,057	14,0	—3,31	11,47	5,17	6,30	1,19	—	14,97	0,720
50	Stadecken	1,0714	9,0	—4,4	14,92	6,78	8,14	1,19	—	18,71	0,540
52	„	1,0614	10,5	—3,69	12,63	5,73	6,9	1,2	—	16,12	0,650
53	„	1,0594	11,4	—3,31	10,99	4,86	6,13	1,2	—	15,64	0,550

66	Gaualgesheim	1,0826	7,2	—3,9	18,38	9,28	9,10	0,98	0,32	21,74	0,420
67	"	1,0622	13,0	—2,7	11,62	5,90	6,05	1,04	0,296	16,34	0,660
68	"	1,0627	12,0	—2,78	11,95	5,84	6,11	1,05	0,310	16,47	0,540
69	"	1,0637	12,38	—3,08	12,43	5,96	6,49	1,09	—	16,73	0,700
		[1]) corrig. Alkohol 1,01 %.									

Uebersicht der 1894er Rheinhessischen Moste.

	Säure.	Mostgewicht.
Maxima	16,6 ‰	89,0
Minima	7,2 ‰	46,8

Säure.

7—8	8—9	9—10	10—11	11—12	12—13	13—14	14—15	15—16	16—17	‰ Säure enthalten.
2	5	7	15	16	12	5	4	2	1	von den untersuchten 69 Proben oder in
2,9	7,2	10,0	21,7	23	17,3	7,2	5,8	2,9	1,4	% derselben

72 % der untersuchten Proben enthalten 9—13 ‰ Säure.

Mostgewicht.

45—50	50—55	55—60	60—65	65—70	70—75	75—80	80—85	85—90	Grade Oechsle
2	10	16	18	14	5	1	2	1	besitzen von den 69 Proben
2,9	14,5	23	26	20	7,2	1,4	2,9	1,4	oder in % derselben.

84 % der untersuchten Proben besitzen ein Mostgewicht zwischen 50 und 70 Grade Oechsle (etwa 10 bis 14 % Zucker).

B. Weine.

Weinbaubezirk:
(Dr. Mayr-

Lfde. Nummer:	1	2	3	4	5
Gemarkung:	Gau-algesheim	Sprendlingen		Gumbsheim	
Lage:	Eckelsbach u. andere Lagen	Kehl	Langehlen	Johannispfad	Gosenberg und Fuchsloch
Traubensorte:	Meist Oesterr., Ruländer u. Kleinberger	Oesterreicher	Oesterreicher	Oesterreicher	Oesterr u. Traminer
Bodenart:	Lehm, Schwarzgrund Letten	Letten	Kies und Grund	Letten	Letten und Kies
Wurde künstl. Dünger angewendet u. welcher?	Ja, zum Theil; Weinbergsdüng. von Albert-Biebrich	Ja, zum Theil	Nein	(Junger Weinberg)	—
Waren d. Reben krank?	Nein	Nein	Nein	—	—
Zeit der Lese?	17.—27. Oct. 1894	21. Oct. 94	21. Oct. 94	—	—
Spec. Gewicht d. Weines	0,9960	0,9992	0,9968	0,9989	0,9991
Alkohol %, d. h. *g* in 100*cc*	6,59	5,38	5,70	5,64	5,20
Extract %	1,92	2,12	1,86	1,91	2,05
Mineralbestandtheile %	0,188	0,225	0,21	0,26	0,23
Freie Säure %	0,63	0,93	0,57	0,48	0,62
Flüchtige Säure %	—	—	—	—	—
Nichtflücht. freie Säure %	—	—	—	—	—
Gesammt-Weinsäure %	0,217	0,237	0,187	0,180	0,2175
Freie Weinsäure %	0	0	0	0	0
Glycerin %	0,57	0,398	0,61	0,50	0,45
Polarisation ° W. 200mm R.	— 0,21	0	0	— 0,2	— 0,17
Zucker %	—	0	Spur	0,08	0,08
Phosphorsäure (P_2O_5) %	0,0167	0,0125	0,0141	0,0203	0,0164
Schwefelsäure (SO_3) %	0,0185	0,0336	0,018	0,0386	0,0354
Kalk (CaO) %	0,0064	0,0146	0,0100	0,0064	0,0098
Magnesia (MgO) %	0,0163	0,0183	0,0159	0,0150	0,0150
Kali (K_2O) %	—	—	—	—	—
Salpetersäure	—	—	—	—	—
Borsäure	—	—	—	—	—
100 Alkohol : Glycerin	8 6	7,4	10,7	8,8	8,6
100 Extract : Asche	9,8	10,6	11,2	13,6	11,2
Extractrest (Extract — freie Säure)	1,29	1,19	1,29	1,43	1,43

Rheinhessen.

hofer.)

Jahrgang 1894.

6	7	8	9	10	11
Alsheim	**Bechtheim**	**Osthofen**	**Guntersblum**	**Nierstein**	**Hahnheim**
Sandhöle	verschied. gute Lagen	Hinter d. Kirche	—	Rohr u. Auflangen	Knopf
eist Riesling	Riesling und Oesterr.	Meist Riesling	Riesling und Oesterr.	Riesling und Oesterr.	Oesterreicher
Letten	Letten	Letten	Letten und Lehm	schwerer rother Boden	Letten
—	—	—	—	—	Nein
Gesund	Nein	Nein	—	—	Nein
22. Oct. 94	18. Oct. 94	16. Oct. 94	—	—	7.—19. Oct.
0,9970	0,9967	0,9975	0,9950	0,9959	0,9978
6,34	6,66	6,40	7,87	8,07	5,76
2,19	2,10	2,18	2,19	2,49	1,99
0,22	0,16	0,22	0,23	0,22	0,26
0,65	0,65	0,60	0,51	0,66	0,37
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
0,21	0,217	0,233	0,165	0,135	—
0	0	0	0	0	—
0,71	0,64	0,67	0,73	0,87	0,52
—0,18	—0,11	—0,14	—0,14	+0,11	—0,17
0	0	0,12	0,05	0,10	0,08
0,0101	0,0087	0,0099	0,0215	0,022	0,0268
0,0127	0,0202	0,0261	0,0221	0,0175	0,0213
0,010	0,0126	0,0148	0,0116	0,0112	0,0120
0,0201	0,0161	0,0122	0,0152	0,0176	0,0201
0,146	0,0679	0,0935	0,0998	0,0979	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
11,2	9,6	10,5	9,3	10,8	9,0
10,0	7,6	10,0	10,4	8,9	13,0
1,54	1,45	1,58	1,68	1,83	1,62

Weinbaubezirk:
(Dr.

a) Moste.

Lfd. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte
1	Alsbach	Wallrath	Löss, Kies	13./X.	Oesterreicher, 1/3 Riesling
2	Auerbach	Landskron	Löss, Lehm	12./X.	Oesterreicher
3	„	Schlossberg	Kies, Lehm, Stein	11./X.	Oesterreicher, Riesling
4	„	Rottberg	Stein	12./X.	Riesling
5	„	Friesenberg	Löss, Stein	„	Oesterreicher
6	„	Im Griffel	Letten	„	Oesterr., Gutedel, Tokayer
7	„	Haide	Löss	„	Oesterreicher, Riesling
8	„	Griffel	Sand	„	Oesterreicher, Riesling
9	„	In der Rossbach	Löss, Lehm	„	Oest., Tram., Burg., Veltlin.
10	„	Emmerthal	Löss	„	Oesterreicher
11	„	Rottberg	Stein	„	Riesling
12	„	Emmerthal	Löss	„	Oesterreicher
13	„	Rottberg	Stein	„	Riesling
14	Bensheim	Wolfsmagen Hemsberg	Kiesboden	10./X.	Riesling, Oesterreicher
15	„	Käsethal	Lehm, Sand	„	Oesterreicher, Traminer
16	„	Hemsberg	Kies	11./X.	Oestereicher, Riesliing
17	„	Hohberg	„	9./X.	„ „
18	„	Paulus	Stein, Kies	10./X.	„ „
19	„	Paulus Hemsberg	Stein	9./X.	„ „
20	„	Kirchberg, Mühlweg	„	„	Riesling, Oesterr., Troll.
21	„	Ritter	Stein, Löss	„	Riesling, Oesterr., Gutedel
22	„	Gottesberg	Letten, Kies	„	Oest., Gutedel, Tram., Riesl.
23	„	Käsethal, Geyersberg	Lehm	„	Oesterreicher. Riesling
24	„	Kalkgasse	Kies, Granit	12./X.	„ „
25	„	Kirchberg, Heimchen	„ „	„	„ „
26	Heppenheim	Eckweg, Maiberg	Löss	„	Oesterreicher. Troll.
27	„	Weisser Rain	Sand, Löss	„	Oesterr., Riesl., Burgunder
28	„	Maiberg, Krick	Löss	10./X.	Oesterreicher, Riesling
29	„	Eckweg	„	11./X.	Oesterr., Riesling, Gutedel
30	„	Im Käs	Kies	„	Oesterreicher, Riesling
31	„	Bombach	„	„	Oest., Riesl., Gutedel, Tram.
32	„	Schlossberg	Stein	„	Oesterr., Riesling, Gutedel
33	„	Weisser Rain	Lehm, Löss	„	Oesterreicher, Riesling

[1]) Bei den mit 0 bezeichneten Proben war die Gegenwart der Borsäure zweifelhaft.

Bergstrasse (Hessen).
H. Weller.)

Jahrgang 1894.

Specifisches Gewicht des filtrirten Mostes bei 15° C.	Polarisation 0 W.	Extract nach der Tabelle %	Zucker, gewichtsanalytisch %	Freie Säuren als Weinsäure berechnet %	Mineralbestandtheile %	Schwefelsäure SO_3 %	Phosphorsäure P_2O_5 %	Magnesia MgO %	Kali K_2O %	Borsäure,[1] qualitativ
1,0550	—5,98	14,62	10,82	1,4700	0,3380	0,0151	0,0410	0,0110	0,1370	0
1,0540	—7,16	14,34	11.48	1,1175	0,3240	0,0116	0,0512	0,0090	0,1720	0
1,0650	—6,76	17,31	12,82	1,0350	0,3280	0,0110	0,0460	—	—	Spur
1,0549	—6,11	14,59	11,92	1,1625	0,3720	0,0123	0,0538	0.0120	0,1680	0
1,0600	—6,28	16,05	12,50	1,1550	0,4440	0.0130	0,0563	0,0100	0,2000	0
1,0660	—6,77	17,59	13,42	1,0125	0,3460	0,0137	0,0422	0,0090	0,1780	0
1,0630	—6,84	16,80	13,21	1,0800	0,4160	0,0154	0,0550	0,0140	—	0
1,0595	—6,11	15,91	11,87	0,9525	0,4080	0,0221	0,0589	0,0150	0,1320	vorh.
1,0518	—5,10	13,75	10,70	1,2450	0,3300	0,0211	0,0410	0,0100	0,2080	„
1,0604	— 6,11	16,15	12,46	1,1100	0,3560	0,0130	0,0563	0,0100	0,1910	0
1.0640	—7,16	17,06	12,96	1,3050	0,3140	0,0144	0,0499	0,0090	0,1860	0
1,0495	—5,46	13,12	10,22	1,3425	0,3520	0,0123	0,0410	0,0120	0,1110	0
1,0500	—4,81	13,26	10,69	1,5075	0,3200	0,0134	0,0448	0,0090	0,1760	—
1.0526	—7,48	13,96	11,00	1,0425	0,3300	0,0151	0,0341	—	—	0
1,0610	—7,57	16,30	12,80	1,0500	0,4160	0,0151	0,0538	0,0120	0,1700	0
1,0520	—5,81	13,80	10,80	1,0575	0,4580	0,0130	0,0435	0,0110	0,1580	0
1,0590	—6,70	15,77	11,87	0,9150	0,4340	0,0165	0.0678	0,0100	0,1940	0
1,0633	—5,98	16,87	12,17	1,1100	0.3880	0,0123	0,0512	0,0150	0,1740	0
1,0625	—7,02	16,66	12,89	1,0200	0,4500	0,0144	0,0602	0,0120	0,1430	0
1,0650	—7,16	17,31	12.38	0,9300	0,3720	0,0144	0,0538	0,0100	0,1260	0
1,0574	— 5,49	15,29	11,40	0,9900	0,3780	0,0158	0,0666	—	—	0
1,0715	—7,81	19,08	14,94	0,9975	0,3780	0,0116	0,0550	0,0090	0.1150	0
1,0593	—5,57	15,85	11,85	0,9975	0,4400	0,0178	0,0538	0,0100	0,1750	0
1.0775	—9,10	21,24	16,72	1,2300	0,4100	0,0172	0,0538	0,0110	0,1090	0
1,0710	—7,74	19,60	15,92	1,0950	0,4260	0,0199	0.0602	0,0120	0,1240	0
1,0605	—6,05	16,17	12,66	1,2675	0,3780	0,0158	0,0525	—	—	0
1,0727	—8,39	19,39	14,75	1,1400	0,4420	0,0185	0,0460	0,0100	0,1900	0
1,0585	—7.16	15,61	11,88	1,1100	0,3840	0,0144	0,0499	0,0090	0,1900	0
1,0550	—6,25	14,62	10.29	1,1400	0,3680	0,0151	0.0538	0,0140	0,1110	0
1,0565	—5,79	15,03	10,94	1,1325	0,4120	0,0144	0,0589	0,0140	0,1020	0
1,0545	—5,04	14,48	10,43	1,0350	0,4040	0,0137	0,0474	0,0090	—	0
1,0532	—6,25	14.12	10,26	1,2675	0,3880	0,0185	0,0448	0,0090	0,1640	0
1,0684	—6,70	18,25	14,62	0,9600	0,4120	0,0165	0,0454	0,0100	0,1820	0

Weinbaubezirk:
(Dr.

a) Moste.

Lfd. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte
34	Heppenheim	Im langen Laub	Löss	11./X.	Oesterreicher, Riesling
35	„	Schlossberg	Löss, Stein	10./X.	Oesterr. Riesling, Troll.
36	„	Erbel	Löss, Lehm	11./X.	Oesterreicher, Riesling
37	Schönberg	Im Krätzert	Leichter Lehm mit Kies und Lössboden	12./X.	Gemischter Satz
38	Seeheim	Brauneberg	Kies	„	Gemischter Satz
39	„	Hitzeberg	Löss, Sand	„	Oesterreicher. Riesling
40	Zwingenberg	Von der Ebene	Löss	13./X.	„ „
41	„	Asporn	„	„	Oesterr., Riesling, Trolling
42	„	Tiefer Weg	„	„	Oesterr., Riesling, Gutedel
43	„	Asporn	Löss, Kies	„	Gemischter Satz
44	„	Lücke	„ „	12./X.	Gemischter Satz
45	„	Grähberg	„ „	11./X.	Oesterreicher

Weinbaubezirk:

Lfd. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte
1	Gross-Umstadt	Neuberg	Stein	23./X.	Oest., Gutedel, Riesl., Tram.
2	„	Sandhecke	Kies	24./X.	Riesling
3	„	Neuberg	Stein	„	Oesterreicher, Riesling
4	„	Ziegelwald	„	22./X.	„ „
5	„	Neuberg	„	24./X.	„ „
6	„	Steinkrück	„	„	Oesterr., Riesling, Gutedel
7	„	Im Klingel	„	„	Oesterreicher, Gutedel
8	„	Steinkrück	„	„	Oesterr., Gutedel, Riesling
9	„	Stachelberg	Kies	„	„ „ „
10	„	Am Knospp	Stein	„	„ „ „
11	Heubach	Rothe Aecker	Lehm, Kies	„	Oesterr., Portug., Gutedel
12	„	Auf der Eich	Sand	„	Oesterreicher, Gutedel
13	„	Rothe Aecker	Kies, Lehm, Thon	„	Oesterr., Gutedel, Portug.
14	„	„	„ „ „	„	„ „ „
15	„	Haardberg	Sand	„	Oesterreicher, Riesling
16	„	Raibacher Weg	Letten	„	Oesterreicher, Portugieser

Gesammtübersicht über den Weinbaubezirk Bergstrasse (Hessen) 45 Proben. **Maximum:**
Minimum:

„ „ „ „ Odenwald (Hessen) 16 Proben. **Maximum:**
Minimum:

strasse (Hessen).
eller.)

Jahrgang 1894.

	Polarisation 0 W.	Extract nach der Tabelle %	Zucker, gewichts-analytisch %	Freie Säuren als Weinsäure berechnet %	Mineral-bestandtheile %	Schwefelsäure SO_3 %	Phosphor-säure P_2O_5 %	Magnesia MgO %	Kali K_2O %	Borsäure, qualitativ
)	—8,00	16,55	11,96	1,0650	0,4040	0,0151	0,0576	0,0120	0,1680	0
5	—5,57	16,66	11,62	0,9300	0,3580	0,0144	0,0486	0,0090	0,1250	0
)	—7,02	15,77	11,73	1,2075	0,3580	0,0185	0,0474	0,0090	—	0
7	—5,93	19,91	16.44	1,1100	0,3560	0,0158	0,0460	0,0100	0,1620	0
4	—6,84	17,42	12,91	1,3050	0,2860	0,0168	0,0346	0,0100	0,0990	vorh.
5	—7,40	18,31	13,74	0.9975	0,3140	0,0175	0,0563	0,0120	0,1380	„
)	—5,69	15,77	11.85	1,2450	0,3740	0,0144	0,0384	0,0090	0,0970	0
5	—5,07	16.66	12,50	1,2750	0,3880	0,0151	0,0474	0,0090	0,1770	0
)	—6,84	16.80	13,18	1,2225	0,3460	0,0137	0,0410	0,0090	0,1780	Spur
5	—5,60	14,76	10,76	1,3350	0,3420	0,0172	0.0435	0,0090	0,1680	0
)	—6,84	16,55	12,40	1,1175	0,4280	0,0192	0,0397	0,0130	0,1840	0
)	—6,70	12,72	10,00	1,0050	0,3580	0,0225	0,0422	0,0090	0,2070	0

wald (Hessen).

	Polarisation 0 W.	Extract nach der Tabelle %	Zucker, gewichts-analytisch %	Freie Säuren als Weinsäure berechnet %	Mineral-bestandtheile %	Schwefelsäure SO_3 %	Phosphor-säure P_2O_5 %	Magnesia MgO %	Kali K_2O %	Borsäure, qualitativ
5	—6,37	15,03	11,55	1,1300	0,3540	0,0086	0,0397	0,0130	0,1700	0
)	—5,59	14,34	10,98	1,3200	0,2840	0,0096	0,0486	0,0090	0,1780	0
4	—4,94	14,18	10,72	0,9750	0,3960	0,0127	0,0435	0,0090	0,1730	vorh.
)	—5,14	12,45	9,14	1,0125	0,5060	0,0212	0,0691	0,0090	0,1890	„
)	—4,82	12,45	9,00	1,3650	0,3640	0,0062	0,0370	0,0150	0,1000	„
3	—5,02	15,41	11,12	1,2375	0,3340	0,0103	0,0422	0,0110	0,1270	0
)	—7.02	16,30	13,47	1,1110	0,2880	0,0103	0,0397	0,0100	0,2000	vorh.
)	—6,90	14,62	11,11	1.1550	0,3560	0,0165	0,0371	0,0100	0,1920	„
4	—4,88	11,48	8,29	1,1700	0.3180	0,0147	0,0422	0,0090	0,1490	„
5	—5,46	14,76	11,45	1,0950	0,3080	0,0089	0,0410	0,0120	0,1380	Spur
3	—4.76	11,46	8,66	1,3200	0,3100	0,0158	0,0310	0,0140	0,1150	vorh.
)	—3,77	9,54	6,81	1,3650	0,2840	0,0130	0,0284	0,0120	0,1750	0
)	—4,16	11,10	8,08	1,3875	0,3360	0,0130	0,0358	0,0140	0,1310	0
3	—3,92	11,31	8,27	1,3950	0,2880	0,0130	0,0384	0,0090	0,1310	vorh.
5	—4,42	10,96	7,56	1,5000	0,2780	0,0089	0,0397	0,0180	0,1190	„
3	—4,20	10,04	7,82	1,5600	0,2760	0,0103	0,0346	0,0090	0.2020	„
5	—9,10	21,24	16,72	1,5075	0,4580	0,0225	0,0678	0,0150	0,2080	
0	—4,81	12,72	10,00	0,9150	0,2860	0,0110	0,0341	0,0090	0,0970	
0	—7,02	16,30	13,47	1,5600	0,5060	0,0212	0,0691	0,0180	0,2020	
0	—3,77	9,54	6,81	0,9750	0,2760	0,0062	0,0284	0,0090	0,1000	

Weinbaube[i]

b) Weine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Specifisches Gewicht bei 15° C.	Polarisation 0 W.	Alkohol g in 100 cc %	Extract %
1	Auerbach	In der Rossbach	Löss, Lehm	9./X.	Gem. Satz	0,9983	± 0	5,78	2,0570
2	„	Gem. Lage	Stein, Löss	„	Oest., Riesl.	0,9949	± 0	8,36	1,8750
3	„	„	Stein, Lehm	„	„	0,9940	± 0	8,79	1,9215
4	„	Emmerthal	Löss	„	Oesterr.	1,0079	± 0	4,62	2,1040
5	„	Erlehaupt	Stein, Löss	„	Oest., Riesl.	0,9943	± 0	8,57	2,1080
6	Bensheim	Kalkgasse, Heimchen	Kies, Granit	„	„	0,9995	± 0	7,93	2,5440
7	„	Im Rangert	Granit	„	„	0,9914	± 0	10,62	1,8470
8	„	Geyersberg	Kies, Stein	„	Gem. Satz	0,9986	± 0	6,78	2,3220
9	„	Gem. Lage	„ „	„	Oest., Riesl.	0,9935	± 0	8,79	1,9060
10	„	„	„ „	„	„	0,9977	± 0	6,00	1,7610
11	„	Paulus	Kalk	„	„	0,9972	± 0	7,07	2,1720
12	„	Kirchberg	Granit	„	Oesterr.	0,9972	± 0	7,07	2,3000
13	„	Gem. Lage	Kies, Sand, Lehm	10./X.	Oest., Riesl.	0,9979	± 0	5,62	1,7290
14	„	Kirchberg	Granit	9./X.	„	1,0014	± 0	5,81	2,7450
15	Heppenheim	Steinkopf	Buntsandstein, Löss	12./X.	Gem. Satz	0,9945	± 0	8,29	1,9265
16	„	Kirchenhecke	Kies	11./X.	Oest., Riesl.	0,9976	± 0	6,71	1,8360
17	„	Schlossberg	Stein	„	„	0,9933	± 0	8,93	2,0120
18	„	WeisserRain	Löss	„	Gem. Satz	0,9949	± 0	6,64	1,7220
19	„	Schlossberg zum Kies	Stein	„	Oest., Riesl.	0,9960	± 0	6,64	2,0330
20	„	Erbel	Löss, Kalk	„	Gem. Satz	0,9989	± 0	6,21	2,3020
21	„	Blinzig	Kies	„	Oesterr.	1,0002	± 0	5,06	2,1160
22	Schönberg	Schloss Schönberg Im Krätzert	Leichter Lehm, Kies, Löss	9./X.	Gem. Satz	0,9980	± 0	7,00	2,2850
23	Seeheim	Brauneberg	Kies	12./X.	„	0,9975	± 0	6,86	2,0400
24	„	Hitzeberg, Heickel, Hauböhl	Löss, Sand	„	Oest., Riesl.	0,9953	± 0	7,67	1,9650
25	„	„	„	„	„	0,9950	± 0	7,53	1,9530
26[1]	Zell	—	Kies	9./X.	„	0,9920	± 0	9,36	1,9440
27	Zwingenberg	Im Krämer	Löss	13./X.	Gem. Satz	0,9962	± 0	7,60	2,2190
28[2]	„	Krämerberg	„	„	„	0,9941	± 0	8,36	1,7820
29[3]	„	Gem. Lage	„	„	Oest., Riesl.	0,9953	± 0	8,14	2,3480
30	„	Honig, Tiefer Weg	„	„	Gem. Satz	0,9966	± 0	6,57	1,7040
31[4]	„	Im Wallrath	Löss, Kies	„	2/3 Oest. 1/3 Riesl.	0,9962	± 0	8,36	2,2340
	Gesammtübersicht (31 Proben).				Maximum .	1,0079	± 0	10,62	2,7450
					Minimum .	0,9914	± 0	4,62	1,7040

[1]) Auf 700 *l* Most 150 *kg* Zucker. [2]) Zusatz auf 160 *l* Most 12,5 kg

[4]) Zusatz auf 160 *l* Most 20 *kg* Zucker und 120 *l* Wasser. [5]) Bei den mit 0 bezeic

strasse (Hessen).
eller.)

Jahrgang 1894.

Glycerin %	Glycerin: Verhältniss zu 100 Alkohol	Zucker gewichts-analytisch %	Mineral-bestandtheile %	Schwefelsäure SO_3 %	Chlor Cl %	Phosphorsäure P_2O_5 %	Schweflige Säure SO_2 %	Kalk CaO %	Magnesia MgO %	Kali K_2O %	Borsäure, qualitativ[5])
0,6125	10,65	0,1100	0 1785	0,0260	0,0069	0,0222	Spuren	0,0094	0,0128	0,0710	0
0,9450	11,17	0,0455	0,1974	0,0170	0,0048	0,0228	0	0,0067	0,0134	0,0910	0
0,9600	10,92	0,0904	0,2025	0,0298	0,0041	0,0307	0,0005	0,0089	0,0109	0,0985	0
0,5600	12,12	0,0477	0,2315	0,0256	0,0041	0,0248	0,0008	0,0116	0,0165	0,0795	0
1,0250	12,19	0,0806	0,2080	0,0120	0,0051	0,0376	0	0,0112	0,0142	0,0876	0
0,7480	9,43	0,1702	0,3160	0,0225	0,0125	0,0561	Spuren	0,0278	0,0100	0,1228	0
0,7215	6,79	0,0575	0,2410	0,0150	0,0062	0,0324	0,0013	0,0099	0,0092	0,1000	0
0,5200	7,67	0,1155	0,2200	0,0407	0,0027	0,0304	0,0002	0,0133	0,0121	0,0902	0
0,7980	9,08	0,0703	0,2420	0,0146	0,0055	0,0361	Spuren	0,0160	0,0157	0,0871	0
0,5780	9,63	0,0833	0,2270	0,0448	0,0055	0,0270	0,0021	0,0155	0,0164	0,0720	0
0,5010	7,08	0,0904	0,3220	0.0180	0,0048	0,0294	Spuren	0,0164	0,0100	0,0967	0
0,6270	8,86	0,1037	0,3300	0,0201	0,0110	0,0529	„	0,0290	0,0102	0,1125	0
0,6650	11,83	0,0744	0,1820	0,0273	0,0048	0,0245	„	0,0099	0,0090	0,0833	0
0,5700	9,81	—	0,1780	0,0204	0,0055	0,0285	„	0,0138	0,0190	0,0781	0
0,5395	6,50	0,1000	0,1830	0,0263	0,0104	0,0216	„	0,0088	0,0097	0,0759	0
0,5100	7,60	0,0665	0,2760	0,0341	0,0056	0,0446	„	0,0178	0,0107	0,1068	0
0,7970	8,93	0,0659	0,2460	0,0166	0,0027	0,0357	0.0004	0,0150	0,0111	0,1015	0
0,8000	12,04	0,1037	0,2100	0,0132	—	0,0318	0,0004	0,0122	0,0102	0,0652	0
0,8200	12,34	0,0989	0,2360	0,0187	0,0056	0,0324	Spuren	0,0099	0.0120	0,0847	0
0,6950	11,19	0,0714	0,2720	0,0190	—	0,0305	0	0,0211	0,0103	0,0728	0
0,6000	11,86	0,0740	0,2470	0,0149	0,0052	0,0369	0	0,0082	0,0175	0,1007	0
0,8045	11,49	0,1318	0,2150	0,0431	—	0,0319	0	0,0227	0,0105	0,0746	0
0,6270	9,11	0,1100	0,1505	0,0269	0,0058	0,0270	0,0008	0,0088	0,0096	0,0580	0
0,7500	9,78	0,0632	0,1830	0,0142	0,0031	0.0312	0	0,0108	0,0116	0,0796	0
0,7050	9,36	0.0860	0,1970	0.0188	0,0041	0,0232	0,0004	0,0116	0,0104	0,0775	0
0,7820	8.35	0,0316	0,1770	0.0108	0,0055	0.0280	0,0002	0,0088	0,0096	0,0792	0
0,9400	12,36	0,1345	0,2400	0,0149	--	0,0222	0,0002	0,0138	0,0098	0,0728	0
0,5540	6,63	0,0916	0,2080	0,0211	0,0118	0,0229	0	0,0190	0,0098	0.0417	0
0.9850	12,10	0,1472	0,1882	0,0094	0,0052	0.0265	0,0007	0,0099	0,0114	0,0542	0
0,5890	8,96	0,0575	0,2200	0,0204	0,0062	0,0305	Spuren	0,0122	0,0110	0,0932	0
1,0020	11,19	0,0705	0,1860	0,0394	0,0041	0,0284	0,0018	0,0105	0,0132	0,0644	0
1,0250	**12.36**	**0,1702**	**0.3300**	**0,0448**	**0,0125**	**0,0561**	**0,0021**	**0,0290**	**0,0190**	**0,1228**	**0**
0,5010	**6,50**	**0,0316**	**0,1505**	**0,0094**	**0,0027**	**0,0216**	**0**	**0,0067**	**0,0090**	**0,0417**	**0**

l **Wasser.** [3]) Auf 1377 *l* Most 180 *kg* Zucker **und 200** *l* **Wasser.**
war die Gegenwart der Borsäure zweifelhaft.

Weinbaubezirk:

b) Weine.

(Dr.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Specifisches Gewicht bei 15° C.	Polarisation ° W.	Alkohol g in 100 cc %	Extract %	Freie Säuren als Weinsäure berechnet %
1 [1]	Büdingen	Pfefferwald	verwitterter rother Sandstein mit wenig Thon	6./X.	Sylvaner, Riesl.	0,9967	± 0	7,20	1,8340	0,7875

Weinbaubezirk:

b) Weine.

(Dr.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Specifisches Gewicht bei 15° C.	Polarisation ° W.	Alkohol g in 100 cc %	Extract %	Freie Säuren als Weinsäure berechnet %
1	Heubach	Rothe Aecker, auf der Eiche	Kies, Letten	24./X.	Gem. Satz	1,000	± 0	5,44	2,0520	0,4950
2 [2]	„	Rothe Aecker	„ „	„	„	0,9965	± 0	7,27	1,8790	0,7800
3 [3]	„	„	„ „	„	„	0,9962	± 0	7,47	1,9810	0,7950
4	„	Klingelberg	Stein, Lett.	„	Oesterr.	0,9968	± 0	6,71	1,7960	0,7350
5	„	„	„ „	„	Riesl. Oest.	0,9983	± 0	6,28	2,0500	0,8700
6	„	Neuberg	Kies, Letten	„	Oest. Riesl.	1,0040	± 0	4,37	2,7350	1,0200
7 [4]	Gr. Umstadt	Stachelberg	„ „	„	Gem. Satz	0,9944	∓ 0	7,93	1,6600	0,4725
8 [5]	„	Steinkrück	Stein, Kies	„	„	0,9946	± 0	8,21	2,0300	0,4425
9 [6]	„	Neuberg	„ „	„	„	0,9951	± 0	8,36	2,0820	0,4725
10 [7]	„	„	„ „	„	„	0,9940	± 0	8,64	2,0300	0,5250
11 [8]	„	Ziegelberg	Stein, Kies	„	Oest. Portg.	0,9949	± 0	8,21	1,9080	0,5100
12 [9]	„	Steinkrück	„ „	„	Gem. Satz	0,9956	± 0	7,60	1,9240	0,5250
13	Richen	Stachelberg	Kies, Letten	„	2/3 Riesl., 1/3 Oesterr.	0,9957	± 0	7,47	1,9740	0,5550
14 [10]	„	„	„ „	„	2/3 Riesl., 1/3 Oesterr	0,9952	± 0	7,27	1,6300	0,6300
Gesammtübersicht (14 Proben).					Maximum . .	1.0040	± 0	8,64	2,7350	1,0200
					Minimum . .	0,9940	± 0	4,37	1,6300	0,4425

1) Zusatz von Zucker und Wasser. 2) Auf 160 *l* Most 16,5 *kg* Zucker u. 70 *l* Wasser.
5) Auf 160 *l* Most 12,5 *kg* Zucker und 20 *l* Wasser. 6) Auf 160 *l* Most 17,5 *kg*
8) Auf 4480 *l* Most 250 *kg* Zucker. 9) Auf 4480 *l* Most 250 *kg* Zucker.

Oberhessen.

H. Weller.) *Jahrgang 1894.*

Nichtflüchtige Säuren als Weinsäure berechnet %	Glycerin %	Glycerin Verhältniss zu 100 Alkohol	Zucker gewichtsanalytisch %	Mineralbestandtheile %	Schwefelsäure SO_3 %	Chlor Cl %	Phosphorsäure P_2O_5 %	Schweflige Säure SO_2 %	Kalk CaO %	Magnesia MgO %	Kali K_2O %	Borsäure
0,7275	0,5715	7,94	0,0747	0,2230	0,0300	0,0055	0,0265	0,0018	0,0195	0,0142	0,0810	0

Odenwald (Hessen).

H. Weller.) *Jahrgang 1894.*

Nichtflüchtige Säuren als Weinsäure berechnet %	Glycerin %	Glycerin Verhältniss zu 100 Alkohol	Zucker gewichtsanalytisch %	Mineralbestandtheile %	Schwefelsäure SO_3 %	Chlor Cl %	Phosphorsäure P_2O_5 %	Schweflige Säure SO_2 %	Kalk CaO %	Magnesia MgO %	Kali K_2O %	Borsäure
0,4470	0,4760	8,75	0,1150	0,2430	0,0167	0,0042	0,0221	0	0,0223	0,0093	0,0916	0
0,7440	0,7110	9,78	0,0620	0,1400	0,0195	0,0041	0,0344	Spuren	0,0116	0,0093	0,0602	0
0,7260	0,5920	7,93	0,0771	0,1950	0,0122	0,0065	0,0229	"	0,0122	0,0107	0,0773	0
0,6450	0,5060	7,54	0,0665	0,1840	0,0146	0,0031	0,0344	"	0,0122	0,0132	0,0696	0
0,8190	0,5160	8,21	0,0785	0,2060	0,0187	—	0,0210	"	0,0167	0,0107	0 0633	0
0,9780	0,3840	8,55	0,1265	0,3230	0,0143	0,0083	0,0357	0,0012	0,0167	0,0165	0,1312	0
0,4125	0,6700	8,46	0,1100	0,1730	0,0139	0,0055	0,0165	Spuren	0,0122	0,0121	0,0628	0
0,3885	0,7760	9,45	0,1194	0,2100	0,0195	0,0048	0,0152	"	0,0111	0,0139	0,0846	0
0,4275	0,8460	10,11	0,1063	0,2060	0,0195	0,0055	0,0114	"	0,0167	0,0122	0,0846	0
0,4590	0,8520	9,89	0,0944	0,1840	0,0272	0,0042	0,0230	"	0,0160	0,0111	0,0709	0
0,4350	0,7560	9,20	0,0702	0,1940	0,0137	0,0090	0,0318	0,0015	0,0094	0,0136	0,0792	0
0,4650	0,6785	8,92	0,0871	0,2070	0,0194	0,0048	0,0270	0,0018	0,0161	0,0139	0,0628	0
0,4470	0,8800	11,78	0,0974	0,2180	0,0222	0,0055	0,0216	0,0013	0,0088	0,0136	0,0773	0
0,5850	0,5255	7,22	0,0757	0,1840	0,0145	0,0042	0,0203	Spuren	0,0112	0,0092	0,0689	0
0,9780	0,8800	11,78	0,1265	0,3230	0,0272	0,0090	0,0357	0,0018	0,0223	0,0165	0,1312	0
0,3885	0,3840	7,22	0,0620	0,1400	0,0122	0,0031	0,0114	0	0,0088	0,0092	0,0602	0

3) Auf 160 *l* Most 20 *kg* Zucker u. 40 *l* Wasser. 4) Auf 450 *l* Most 150 *kg* Zucker u. 500 *l* Wasser. Zucker und 35 *l* Wasser. 7) Auf 160 *l* Most 15 *kg* Zucker und 30 *l* Wasser. 10) Auf 250 *l* Most 50 *kg* Zucker und 150 *l* Wasser.

Preussische Weinbaugebiete.

(Dr. P. Kulisch.) *Jahrgang 1894.*

Die Resultate der Mostuntersuchungen sind nicht im einzelnen aufgeführt, sie finden sich in der allgemeinen Uebersichtstabelle am Schluss.

Zu den Weinuntersuchungen sind folgende allgemeine Bemerkungen zu machen:

Alle untersuchten Weine waren frei von Salpetersäure. Die Polarisation wich in keinem Falle erheblich von ± 0 ab. Von Krankheiten des Stockes ist nur die Peronospora kurz vor der Lese etwas aufgetreten, ohne dass indessen die Qualität dadurch erheblich beeinflusst wäre. Die Bespritzung der Reben mit Kupferpräparaten ist noch seltener geworden als im Jahre 1893.

Die Trauben sind in allen Gebieten sehr mangelhaft ausgereift. Edelfäule hat sich nirgends in erheblichem Grade eingestellt. In manchen Gebieten ist ein Theil der Trauben in Sauerfäule übergegangen.

Die untersuchten Most- und Weinproben stehen durchschnittlich erheblich über der grossen Menge der geherbsteten Weine. Es erscheint daher zwecklos, aus den gefundenen Zahlen die Mittelwerthe abzuleiten, da diese der Wirklichkeit doch nicht entsprechen würden.

Preussische Weinbaugebiete (Mosel- und Nebenthäler).

Weine. (Dr. P. Kulisch.) *Jahrgang 1894.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Spec. Gewicht	Alkohol %	Säure %	Flücht. Säure auf Weinsäure berechnet %	Fixe Säure %	Extract %	Mineralstoffe %	Zucker %	Glycerin %	Alkohol : Glycerin
1	Canzem	—	Leichter Schieferboden	Riesling	0,9987	7,09	0,99	0,06	0,93	2,716	0,160	0,197	0,80	11,28
2	„	—	Leichter Schiefersandb.	„	0,9974	8,05	0,99	0,05	0,94	2,825	0,139	0,194	0,88	10,93
3	„	Herrenberg südsüdost	hauptsächlich Schiefer	3/4 Riesling, 1/4 Kleinberg	0,9998	6,83	1,09	0,07	1,02	3,012	0,167	0,241	0,78	11,42
4	„	„	hauptsächlich Schiefer	3/4 Riesling, 1/4 Kleinberg	0,9993	7,83	0,98	0,07	0,91	3,285	0,146	0,102	0,88	11,24

5	Wiltingen	—	Schwerer brauner Schiefer	Riesling	1,0003	6,60	1,22	0,07	1,15	2,908	0,160	0,117	0,73	11,07
6	Eitelsbach	Carthäuser Hofberg	—	„	1,0019	6,00	0,98	0,05	0,93	2,921	0,157	0,168	0,63	10,50
7	„	Maximingrünhäuser	—	„	0,9988	6,33	0,59	0,05	0,54	2,198	0,172	0,166	0,59	9,32
8	„	„	—	„	0,9989	6,46	0,95	0,05	0,90	2,457	0,167	0,176	0,59	9,13
9	Casel	—	—	„	0,9998	5,75	1,11	0,04	1,07	2,379	0,116	0,139	0,51	8,87
10	Schweich	geringere Lage	Schiefer	„	0,9993	5,60	0,88	0,08	0,80	2,196	0,144	0,168	0,52	9,29
11	Pisport	Heimeshäuser	„	„	1,0001	6,97	1,29	0,07	1,22	2,906	0,173	0,226	0,61	8,75
12	„	Goldtröpfchen	„	„	1,0001	7,05	1,20	0,06	1,14	2,930	0,165	0,235	0,63	8,93
13	Veldenz	—	—	„	1,0002	4,84	1,12	0,03	1,09	2,376	0,148	0,132	0,43	8,88
14	Mühlheim	Mühlheimer mit etwas Brauneberger	—	„	1,0006	5,75	1,13	0,08	1,05	2,525	0,172	0,179	0,51	8,87
15	Dusemond	Brauneberger	—	„	0,9995	6,43	0,97	0,10	0,87	2,659	0,174	0,180	0,57	8,86
16	Ensch	—	—	„	1,0006	5,02	0,85	0 12	0,73	2,171	0,174	0,166	0,45	8,96
17	Andel	geringste Lage	—	„	1,0016	4,56	1,24	0,06	1,18	2,468	0,170	0,118	0,39	8,55
18	„	bessere Lage	—	„	1,0032	4,73	1,24	0,05	1.19	2,865	0,154	0,115	0,44	9,30
19	Bremm	—	Leichter Schieferboden	„	1,0001	5,22	0,96	0,06	0,90	2,096	0,189	0,032	0,40	7.66
20	Traben	Delterborn, Rickelsberg mit Riemen	Schiefer	„	0,9976	6,37	0,78	0,13	0,65	2,054	0,154	0,133	0,48	7,54
21	Bruttig	—	„	„	0,9991	5,23	0,94	0,06	0,88	1,836	0,185	0,226	0,45	8,61
22	Poelich	—	„	„	0,9981	6,11	0,76	0,10	0,66	1.980	0,174	0,246	0,55	9,00
23	Clüsserath	geringere Lage	„	„	0,9999	5,03	0,81	0,11	0,70	2,055	0,170	0,189	0,48	9.54
24	Mehring	gute Lage	„	„	0,9986	5,77	0,95	0,08	0.87	2,191	0,131	0,201	0,52	9,01
25	Kinheim	—	„	„	0,9966	7,32	0,77	0,06	0,71	2,095	0,158	0,064	0,60	8,20
26	Pündrich	—	„	„	0,9958	7,13	0,76	0,06	0,70	1,782	0.147	0,231	0,47	6,60
27	Zell	—	—	—	0,9983	7,65	0,80	0,07	0,73	2,066	0,169	0,175	—	—
28	Ernst	—	Schiefer	Riesling	0,9979	6,04	0,84	0,18	0,66	1,900	0.174	0,041	0.44	7,28
29	Cobern	Uhlen	Rother, lehmiger Thonboden	„	0,9980	8,20	0,89	0,05	0,84	3,001	0,161	0,235	0,74	9,00
30	„	„	Roth., lehm. Thonbod. mit Schiefer	„	0,9965	8,50	0,93	0,04	0,89	2,773	0,193	0,239	0,60	7,06

Weine.

Preussische Weinbaugebiete (Mosel- und Nebenthäler).
(Dr. P. Kulisch.)

Jahrgang 1894.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Spec. Gewicht	Alkohol %	Säure %	Flücht. Säure auf Weinsäure berechnet %	Fixe Säure %	Extract %	Mineralstoffe %	Zucker %	Glycerin %	Alkohol : Glycerin
31	Hatzenport	—	—	—	0,9980	7,73	1,14	0,06	1,08	2,814	0,195	0,010	—	—
32	"	—	-	—	1,0018	5,47	1,39	0,03	1,36	2,661	0,184	0,114	—	—
33	"	—	—	—	1,0006	5,87	1,41	0,03	1,38	2,612	0,174	0,259	—	—
34	Winningen	In der Ebene	Weingarten	Riesling	1,0013	5,23	1,07	0,06	1,01	2,454	0,223	0,142	0,43	8,22
35	"	Gebirge Hamm	Schieferboden	"	0,9973	8,10	1,02	0,05	0,97	2,826	0,192	0,084	0,70	8,64
36	Güls	Gebirge Rötchen	"	"	0,9963	7,98	0,93	0,04	0,89	2,470	0,182	0,127	0,60	7,52

Preussische Weinbaugebiete (Rhein- und Maingau).

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Spec. Gewicht	Alkohol %	Säure %	Flücht. Säure auf Weinsäure berechnet %	Fixe Säure %	Extract %	Mineralstoffe %	Zucker %	Glycerin %	Alkohol : Glycerin
37	Hochheim	Domdechaney	Lett.bünd. Boden, z. Th. mergelig	Riesling	1,0011	7,25	1,09	0,05	1,04	3,298	0,268	0,192	0,76	10,48
38	Wiesbaden	Steiler Gebirgsabhang	Grauer blättrig. verwittert. Thonschiefer, sehr bündig, feucht, kalt	"	0,9998	5,70	0,87	0,07	0,80	2,340	0,189	0,146	0,57	10,00
39	Hattenheim	Engelmannsberg (westl. steiler Hügelabhang)	Lehmboden der Diluvialformation	"	0,9999	7,68	0,84	0,05	0,79	3,352	0,230	0,261	0,88	11,46
40	"	Kleiner Steinberg (westl., sanft ansteigender Hügel)	Stark thonh. Lehm mit Geröllsteinen	"	0,9997	6,63	1,01	0,03	0,98	2,774	0,181	0,180	0,61	9,20
41	Oestrich	Doosberg	Lehmboden mit 30 cm steifem Thon überfahren	"	1,0002	7,54	0,97	0,08	0,89	3,242	0,195	0,283	0,91	11,94
42	Geisenheim	Fuchsberg	Lehm	Gemischte Moste	0,9975	6,85	0,73	0,08	0,65	2,264	0,170	0,223	—	—
43	"	"	"	Riesling	0,9998	7,10	1,12	0,04	1,08	2,980	0,161	0,132	—	—
44	"	"	"	Sylvaner	0,9984	7,00	0,65	0,08	0,57	2,487	0,201	0,063	—	—
45	"	"	"	Riesling	1,0001	7,75	1,16	0,07	1,09	3,267	0,165	0,693	—	—
46	Geisenh. u. Eibingen	Fuchsberg u. Flecht	Lehm und Kiesletten	Riesl. u. Traminer	0,9983	8,14	1,04	0,05	0,99	2,878	0,233	0,162	—	—
47	Eibingen	Flecht	Kiesletten	Riesling	0,9988	7,60	1,04	0,10	0,94	2,826	0,198	0,155	—	—
48	"	"	"	"	0,9980	8,54	1,08	0,08	1,00	3,063	0,207	0,201	—	—
49	"	Dechaney	Lehm	"	0,9999	6,40	1,19	0,05	1,14	2,569	0,205	0,124	—	—
50	"	"	"	"	1,0005	5,85	1,37	0,06	1,31	2,613	0,190	0,140	—	—

51	Oberdiebach	—	Schiefer	Oesterreicher	0,9989	6,69	1,04	0,05	0,99	2,563	0,187	0,132	0,46	6,88
52	Oberheimbach	—	„	Riesling	0,9988	7,16	0,94	0,05	0,89	2,861	0,136	0,188	0,67	9,36
53	Niederheimbach	—	„	Oesterreicher	0,9979	7,33	0,94	0,04	0,90	2,587	0,145	0,175	0,56	7,64
54	„	—	„	Oesterr. u. Kleinberger	0,9983	6,60	0,76	0,07	0,69	2,402	0,178	0,136	0,65	9,85
				Preussische Weinbaugebiete (Nahethal).										
55	Bretzenheim	Manik und Muhl	Grundig. Lehm	Oesterr. u. Riesl.	0,9986	6,19	0,67	0,08	0,59	2,334	0,185	0,139	0,62	10,02
56	Winzenheim	Metzler	Kies	„	0,9988	6,20	0,65	0,08	0,57	2,432	0,184	0,114	0,58	9,35
57	„	Manik u. langer Stein	Letten	Riesling	0,9983	6,11	0,79	0,07	0,72	2,281	0,146	0,129	0,61	9,98
				Preussische Weinbaugebiete (Flussgebiete der Saale und Oder).										
58	Versch. Gemark. des Unstrutthales	—	Theils Kalk-, theils Thonbod.	Gutedel, Schönfeilner, Riesling, Elbling,	1,0007	5,21	1,10	0,05	1,05	2,296	0,193	0,121	0,37	7,10
59	Guben	Süd-West	Mittel bis schwer. Lehmboden	Meist Gutedel, Sylv. und etwas Elbling	0,9964	7,22	0,88	0,04	0,84	2,091	0,219	0,052	0,51	7,06
60	Radewitsch b. Guben	Steil abfallender Hang	Mergel im Untergrund, auf der Oberfläche Flugsand	Traminer	0,9993	6,57	0,85	0,09	0,76	2,470	0,187	0,235	0,49	7,46
61	„			Sylvaner, weisser Gutedel, blauer Schönedel, Elbling gemischt	1,0025	4,92	1,11	0,19	0,92	2,554	0,239	0,246	0,35	7,11
62	„				1,0003	5,46	0,97	0,22	0,75	2,235	0,200	0,227	0,41	7,51
63	„				1,0009	5,15	1,07	0,28	0,79	2,215	0,214	0,264	0,39	7,57
64	„				0,9996	6,17	0,71	0,07	0,64	2,670	0,217	0,148	0,84	13,61
				Preussische Weinbaugebiete.										
				Rothweine.										
65	Geisenheim	—		Burgunder	0,9953	8,84	0,66	0,04	0,62	2,430	0,164	0,183	—	—
66	Walporzheim	—	—	„	0,9962	8,37	0,52	0,07	0,45	2,673	0,258	0,106	0,60	7,17
67	„	—	—	„	0,9944	10,48	0,65	0,05	0,60	2,941	0,232	0,103	0,74	7,06
68	Freiburg a/U.	—	Theils Kalk-, theils Thonboden	Portugieser	1,0012	5,59	1,03	0,05	0,98	2,693	0,253	0,197	0,47	8,41
69	„	—	„	Burgunder	0,9995	5,72	0,64	0,11	0,53	2,163	0,270	0,156	0,45	7,87
70	Radewitsch	—	Lehm mit Mergel	Frühburgunder und etwas Portugieser	1,0017	5,97	1,06	0,25	0,81	2,796	0,278	0,134	0,45	7,54
71	„	—		„	1,0021	5,72	1,06	0,25	0,81	2,744	0,277	0,116	0,42	7,34
72	„	—		Spätburgunder	1,0048	4,80	1,23	0,25	0,98	2,935	0,265	0,121	0,35	7,29

Weinbaubezirk:

(Dr.

a) Moste.[1])

Lfde Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Specifisches Gewicht b. 15° C. = Oechslegrade: direct gefunden	des entgeisteten Mostes	des ursprünglichen Mostes	Bereits gebildeter Alkohol	Extract a. d. spec. Gew. m. Hülfe der Extracttabelle berechnet
1	Haardt	Oesterreicher	62,0	62,3	63.7	0,17	16.74
2	"	Oesterr. m. wenig Tram u Riesl	68,0	68,1	68,6	0.06	18,03
3	"	Oesterreicher	77,0	77,1	77.6	0,06	20,28
4	Ruppertsberge	Gemischter Satz	77,6	78,1	80,2	0,26	20.53
5	Kallstadt	"	77,6	77,7	78,1	0.05	20,45
6	"	Gem. Satz; hauptsächl Oesterr.	76,5	76,7	77,9	0,14	20,18
7	Erpolzheim	Gemischter Satz	77,6	78,4	81,9	0,43	20,63
8	Friedelsheim	Gem. Satz, vorzügl. Riesling	71,6	71,8	72,9	0,13	18,88
9	Freinsheim	Gem. Satz, meistenth. Oesterr.	79,2	79,3	79.7	0,05	20.86
10	Dürkheim	Gemischter Satz	77,3	77,6	78,6	0,13	20,39
11	Gimmeldingen	Oesterreicher	73,3	73,6	74,8	0,15	19,35
12	"	Oesterr. u. etwa 1/5 Riesling	63,7	64,8	69,5	0,58	17,03
13	"	Oesterreicher und Riesling	60,7	61,5	64,9	0,42	16,16
14	Mussbach	Oesterreicher	74,4	74.4	74,4	0	19.56
15	"	Gemischter Satz	65,2	65,2	65,2	0	17,13
16	"	"	64,8	65,4	65,8	0.10	17,18
17	Wachenheim	"	70,2	70,2	70.2	0	18.45
18	"	Oesterreicher	80,7	80,9	81.6	0,09	21,29
19	Hambach	Gemischter Satz	67,8	68,6	69.2	0,14	17,90
20	"	"	70,0	70,7	73.4	0,34	18,58
21	Hambach	Vorherrschend Riesl. u. Tram.	79,3	79.3	79,3	0	20,86
22	Helbisheim	—	60,1	60,1	60,1	0	15,79
23	"	—	63,1	64,3	69,0	0,59	16,91
24	Birkweiler	Gutedel und Oesterreicher	48,0	48,0	48.0	0	12,60
25	Frankweiler	Oesterreicher	54,8	54,8	54,8	0	14,39
26	Dürkheim	"	71.2	71,2	71,2	0	18.71
27	"	9/10 Oesterr. 1/10 Riesling	78,3	78,5	79,0	0,07	20,65
28	Heuchelheim	Gemischter Satz	45,0	45,0	45.0	0	11.81
29	"	"	50,3	50,3	50,3	0	13.21
30	"	"	49,0	49,0	49.0	0	12,87
31	Dürkheim	Oesterr. u. etwas Riesling	76,6	76,7	77,0	0,04	20.17
32	Grosskarlbach	Riesling	60,6	60,6	60,6	0	15,92
33	"	Oesterreicher	64,1	64,4	65,7	0,16	16.92
34	Edenkoben	7/8 Sylvaner 1/8 Portugieser	63,3	63,4	63,9	0,06	16,66
35	"	Sylvaner und Gutedel	68,5	68,7	69,6	0,11	18,06
36	"	3/4 Sylvaner 1/4 Gutedel	66,1	66,3	67,0	0,09	17,42
37	Heiligenstein	Gemischter Satz	61,0	61,0	61.0	0	16,02

[1]) Betreff des Gehaltes an Phosphorsäure, Schwefelsäure, Borsäure, Kalk, Magnesia und

Rheinpfalz.
Halenke.)

Jahrgang 1894.

100 cc Most enthalten Gramme													
Gesammtzucker (gewichtsanalyt. bestimmt)	Davon sind		Freie Säure überhaupt (auf Weinsäure berechnet)	Weinsäure			Aepfelsäure insgesammt	Mineral-bestandtheile	Gesammt-Nicht-Zucker	Neutraler Nicht-Zucker	Alkalinität der Asche (in cc Norm.-Alkali)	Polarisation (Drehung im 200 *mm* Rohr)
	Lävulose	Dextrose		ins-gesammt	halb-gebunden	frei						
13,81	7,03	6,78	0,96	0,40	0,40	0	0,67	0,348	2,93	1,97	3,20	— 6,30
15,25	7,75	7,50	0,98	0,42	0,42	0	0,69	0,388	2,78	1,80	3,60	— 6,93
17,48	8,89	8,59	1,13	0,50	0,50	0	0,78	0,348	2,80	1,67	3,28	— 7,97
17,62	8,73	8,89	1,05	0,47	0,47	0	0,73	0,452	2,91	1,86	2,40	— 7,35
18,04	9,25	8,79	0,80	0,50	0,48	0,02	0,48	0,292	2,41	1,61	3,20	— 8,44
17,56	8,95	8,61	0,95	0,38	0,38	0	0,68	0,360	2,62	1,67	3,68	— 8,06
18,22	9,35	8,87	0,86	0,40	0,40	0	0,59	0,320	2,41	1,55	3,28	— 8,56
16,38	8,38	8,00	0,94	0,46	0,46	0	0,63	0,336	2,50	1,56	3,12	— 7,60
18,16	9,34	8,82	1,00	0,47	0,47	0	0,69	0,328	2,70	1,70	3,28	— 8,60
17,89	9,12	8,77	0,79	0,44	0,44	0	0,51	0,354	2,50	1,71	3,36	— 8,20
16,68	8,54	8,14	0,99	0,52	0,52	0	0,65	0,401	2,60	1,68	3,44	— 7,78
14,15	7,13	7,02	1,02	0,46	0,46	0	0,70	0,420	2,88	1,86	3,52	— 6,24
13,29	6,80	6,49	1,08	0,49	0,49	0	0,74	0,428	2,87	1,79	3,68	— 6,18
16,97	8,73	8,24	1,00	0,55	0,49	0,06	0,63	0,340	2,59	1,59	3,28	— 8,04
14,90	7,53	7,37	1,14	0,66	0,54	0,12	0,67	0,360	2,23	1,09	3,60	— 6,66
14,21	7,13	7,08	1,18	0,57	0,50	0,07	0,77	0,382	2,97	1,79	3,36	— 6,18
15,19	7,78	7,41	1,06	0,62	0,62	0	0,74	0,370	3,26	2,20	3,40	— 7,07
17,80	9,22	8,58	0,91	0,44	0,43	0,01	0,61	0,454	3,49	2,58	4,20	— 8,60
15,67	7,93	7,74	1,16	0,61	0,61	0	0,76	0,336	2,23	1,07	3,40	— 7,01
15,87	8,13	7,74	1,00	0,44	0,43	0,01	0,69	0,356	2,71	1,71	3,40	— 7,39
17,51	8,89	8,62	1,28	0,62	0,61	0,01	0,86	0,364	3,35	2,07	3,40	— 7,92
12,63	6,36	6,27	1,13	0,61	0,61	0	0,74	0,361	3,16	2,03	3,80	— 5,57
14,21	7,21	7,00	0,84	0,61	0,61	0	0,48	0,394	2,70	1,86	2,40	— 6,42
9,41	4,55	4,86	1,47	0,64	0,61	0,03	1,01	0,348	3,19	1,72	4,08	— 3,60
10,85	5,42	5,43	1,33	0,57	0,57	0	0,93	0,360	3,54	2,21	3,80	— 4,67
15,72	8,13	7,59	1,06	0,45	0,45	0	0,74	0,410	3,00	1,94	4,88	— 7,56
17,67	9,07	8,60	0,92	0,41	0,41	0	0,64	0,438	2,98	2,06	4,20	— 8,29
8,68	4,08	4,60	1,67	0,71	0,57	0,14	1,03	0,344	3,13	1,46	3,80	— 2,97
10,17	4,96	5,21	1,51	0,66	0,36	0,30	0,92	0,298	3,04	1,53	2,40	— 4,03
9,27	4,50	4,77	1,78	0,77	0,57	0,20	1,29	0,272	3,60	1,82	3,80	— 3,60
17,70	9,00	8,70	0,93	0,43	0,43	0	0,64	0,398	2,47	1,54	3,60	— 8,07
13,35	6,60	6,75	1,62	0,71	0,48	0,23	1,01	0,246	2,57	0,95	3,20	— 5,53
15,31	7,76	7,55	0,84	0,43	0,43	0	0,56	0,322	1,61	0,77	3,80	— 6,90
14,15	6,89	7,26	1,33	0,68	0,51	0,17	0,81	0,326	2,51	1,22	3,40	— 5,54
15,61	7,87	7,74	1,18	0,58	0,51	0,07	0,67	0,330	2,45	1,27	3,10	— 6,91
14,55	7,39	7,16	1,27	0,62	0,52	0,10	0,82	0,346	2,87	1,60	3,50	— 6,61
13,46	6,77	6,69	1,20	0,56	0,40	0,16	0,75	0,336	2,56	1,36	2,70	— 5,93

Kali siehe Nachtrag auf Seite 680.

Weinbaubezirk:

(Dr.

a) Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Specifisches Gewicht b. 15° C. = Oechslegrade: direct gefunden	des entgeisteten Mostes	des ursprünglichen Mostes	Bereits gebildeter Alkohol	Extract a. d. spec. Gew. m. Hülfe der Extracttabelle be-
38	Dürkheim	Oesterreicher	63,1	63,8	66,6	0,35	16,77
39	Ellerstadt	Gemischter Satz	70,1	70,1	70,1	0	18.43
40	„	Oesterreicher	70,1	70,1	70,1	0	18.43
41	Heiligenstein	Gemischter Satz	54,8	54,9	55.3	0,05	14,41
42	„	Weisse Gutedel und Franken	59,9	60,3	61.8	0,19	15.84
43	„	Traminer	65,3	65,3	65,3	0	17.16
44	Grossbockenheim	Oesterreicher	70,8	71,5	74.5	0,37	18,79
45	„	Gem. Satz, Oesterr. u. Riesling	63,3	63,3	63,3	0	16,63
46	„	„	62,0	62,2	63,1	0,11	16,34
47	Bissersheim	$^3/_4$ Oesterr., $^1/_4$ Gutedel u. Riesl.	61,5	61,8	63,2	0,17	16,24
48	„	Oesterreicher	64,9	65,3	66,7	0,18	17.16
49	„	$^1/_2$ Gutedel, $^1/_2$ Oesterr. u. Riesl.	64,2	64,4	64,8	0,06	16,92
50	Speyer	Gemischter Satz	49,0	49,2	49,9	0,09	12,92
51	„	Gem. Satz, vorw. Traminer	57,7	57,7	57,7	0	15,15
52	„	Gemischter Satz	51,6	52,0	53,7	0,21	13,66
53	Kallstadt	„	76.4	76,5	77,0	0,06	20,12
54	„	Oesterr. m. etwas Riesling	77,3	77,5	78,0	0,07	20,38
55	„	Oesterreicher und Riesling	75,0	75,9	79,7	0,47	19.91
56	St. Martin	Oesterreicher	61,8	61,8	61,8	0	16.24
57	„	„	59,1	59,4	60,7	0,16	15,60
58	Maikammer	„	60,9	60,9	60,9	0	15.99
59	„	„	55,3	55,3	55.3	0	14,52
60	Alsterweiler	„	64,0	64,0	64,0	0	16,82
61	„	Gemischter Satz	59,3	59,3	59,3	0	15,58
62	Edenkoben	Oesterreicher	66,3	66,3	66,3	0	17.42
63	Rhodt	Riesling, Oesterr. u. Malvasier	60,6	60,6	60,6	0	15,91
64	„	Oesterreicher	62,6	62,7	63,0	0,04	16,47
65	Burrweiler	„	68,2	68,3	68,7	0,05	17,95
66	Hainfeld	„	60,0	60,1	60,4	0,04	15.78
67	Frankweiler	„	69.7	69,7	69,7	0	18,32
68	„	„	49.4	49,4	49,4	0	12.97
69	„	„	51,7	51,9	52,5	0,08	13,63
70	Dürkheim	„	64,0	64,7	67,5	0,35	17,00
71	„	Oesterreicher und Riesling	77,1	77,7	80,1	0,30	20,44
72	Zell	Oesterreicher	64,3	64,5	65,1	0,08	16,95
73	Berghausen	Gem. Satz, vorw. Oesterr.	55,3	56,5	61,7	0,64	14,84
74	„	Gem. Satz, vorw. Traminer	60,5	61,6	66,2	0,57	16,13

ıeinpfalz.

lenke.)

Jahrgang 1894.

bestimmt)	100 cc Most enthalten Gramme: Davon sind: Lävulose	Davon sind: Dextrose	Freie Säure überhaupt (auf Weinsäure berechnet).	Weinsäure: insgesammt	Weinsäure: halbgebunden	Weinsäure: frei	Aepfelsäure insgesammt	Mineralbestandtheile	Gesammt-Nicht-Zucker	Neutraler Nicht-Zucker	Alkalinität der Asche (in cc Norm.-Alkali)	Polarisation Drehung im (200 mm Rohr)
4	7,04	7,00	1,11	0,46	0,46	0	0,78	0,378	2,73	1,62	3,80	— 6,10
2	8,44	7,28	0,98	0,45	0,45	0	0,68	0,332	2,71	1,73	3,52	— 8,47
	—	—	0,98	—	—	—	—	—	—	—	—	— 8,47
3	5,89	5,64	1,33	0,555	0,480	0,075	0,91	0,300	2,88	1,55	3,20	— 5,33
0	6,73	6,27	1,22	0,625	0,54	0,085	0,78	0,356	2,84	1,62	3,60	— 6,29
4	7,73	7,11	1,03	0,525	0,480	0,045	0,67	0,324	2,32	1,29	3,20	— 7,33
8	8,30	8,08	0,95	0,53	0,51	0,02	0,60	0,346	2,41	1,46	3,40	— 7,38
2	6,92	7,00	1,35	0,65	0,51	0,14	0,85	0,316	2,71	1,36	3,40	— 5,88
1	7,03	6,78	1,02	0,61	0,58	0.03	0,63	0,284	2,53	1,51	3,90	— 6,31
9	6,94	7,15	1,05	0,50	0,49	0,01	0,72	0,314	2,15	1,10	3,60	— 5,76
2	7,46	7,26	0,77	0,42	0,41	0,01	0,31	0,352	2,44	1,67	3,60	— 6,62
8	7,03	6,95	0,99	0,61	0,51	0,10	0,57	0,316	2,94	1,95	3,40	— 6,18
6	4,23	4,63	1,64	0,64	0,51	0,13	1,12	0,424	4,06	2,42	3,40	— 3,23
8	6,71	5,67	1,24	0,68	0,45	0,23	0,70	0,304	2,77	1,53	3,04	— 6,87
8	5,42	5,26	1,20	0,57	0,53	0,04	0,80	0,376	2,98	1,78	3,50	— 4,85
8	9,63	8,65	0,81	0,56	0,56	0	0,47	0,346	1,84	1,03	4,10	— 9,31
5	9,08	8,37	0.89	0,60	0,555	0,045	0 51	0,350	2,93	2,04	3,70	— 8,56
0	9,03	8,27	0,86	0,38	0,38	0	0,61	0,364	2,61	1,75	4,05	— 8,58
6	6,65	6,81	1,57	0,75	0,43	0,32	0,92	0,272	2,78	1,21	2,88	— 5,56
6	6,35	6.31	1,29	0.505	0,505	0	0,93	0,352	2,94	1,65	3,36	— 5,50
2	6,81	6,71	1,35	0,705	0,42	0,285	0,76	0,260	2,47	1,12	2,80	— 5,98
6	5,48	5,88	1,63	0,72	0,53	0,19	1,04	0,344	3,16	1,53	3,52	— 4,30
8	6,98	7,00	1,39	0,73	0,50	0,23	0,71	0,300	2,84	1,45	3,28	— 6,00
0	6,53	6,47	1,31	0,61	0,48	0,13	0,84	0.328	2,58	1,27	3,20	— 5,70
9	7,33	7,16	1,33	0,67	0,47	0,20	0,79	0,288	2,93	1,60	3,00	— 6,48
9	6,66	6,63	1,60	0,82	0,39	0,43	0,91	0,242	2,62	1,02	2,60	— 5,76
9	6,97	6,72	1,30	0,69	0,45	0,24	0,92	0.300	2,78	1,48	3,00	— 6,24
1	7,90	7,71	1,35	0,77	0 54	0.23	0,76	0,332	2,34	0.99	3,60	— 7,02
1	6,72	6,69	1,42	0,71	0,39	0,32	0,80	0,280	2,37	0,95	2,60	— 5,82
3	8,14	7,64	1,07	0,65	0,43	0,22	0,56	0,268	2,54	1,47	2,90	— 7,54
1	4,96	5,05	1,26	0,58	0,56	0,02	0,87	0,312	2,96	1,76	3,70	— 4,20
5	5,01	5,45	1,73	0,70	0,55	0,15	1,17	0,324	3,17	1,44	3,70	— 3,83
1	7,25	6,96	1,09	0,43	0,43	0	0,78	0,380	2,79	1,70	3,90	— 6,54
3	8,97	8,36	0,82	0,38	0,38	0	0,58	0,442	3,11	2,29	4,90	— 8,36
1	7,47	7,14	0,97	0,51	0,51	0	0.64	0,428	2,34	1,37	4,95	— 6,78
5	6,50	5,65	0,93	0,48	0,48	0	0,62	0,364	2,69	1,76	3,30	— 6,48
2	7,22	6,30	1,00	0,50	0,50	0	0,67	0,304	2,66	1,66	3,60	— 7,18

Weinbaubezi

a) Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Specifisches Gewicht b 15° C. = Oechslegrade			Bereits gebildeter Alkohol
			direct gefunden	des entgeisteten Mostes	des ursprünglichen Mostes	
75	Berghausen	Traminer und Riesling	58,5	59,8	65,1	0,66
76	Zell	Oesterreicher	69,1	69,1	69,1	0
77	"	Tokayer und Oesterreicher	72,0	72,0	72,0	0
78	"	Tokayer	79,3	79,5	80,2	0,09
79	Leinsweiler	Gutedel und Oesterreicher	51,1	51,1	51,1	0
80	"	Oesterreicher	50,0	50,0	50,0	0
81	"	"	46,5	46,5	46,5	0
82	Forst	Oesterr. u. Riesling gemischt	86,7	86,9	87,4	0,07
83	Ungstein	Oest., Franken u. etwas Riesl.	87,2	87,4	88,3	0,11
84	"	Oesterreicher	89,3	89,5	90,2	0,09
85	"	"	84,2	84,5	85,5	0,13
86	Dackenheim	"	72,0	72,3	73,6	0,16
87	"	"	74,0	74,2	75,1	0,11
88	"	Oesterr., Riesling u. Gutedel	80,5	80,7	81,5	0,10
89	Klingenmünster	Gutedel	42,7	43,6	47,1	0,44
90	"	Gemischter Satz	54 2	54,7	56,6	0,24
91	"	"	54,6	55,2	58,0	0,34
92	Herxheim a. Berg	Oesterreicher	74,8	75,3	77,5	0,27
93	"	"	61,8	62,0	62,9	0,11
94	"	Oesterreicher und Riesling	74,5	74,5	74,5	0
95	Leistadt	Oesterreicher	63,6	63,8	64,7	0,11
96	"	Oesterr., Gutedel u. Traminer	68,0	69,1	73,5	0,55
97	Maikammer	Oesterreicher	52,6	54 4	62 3	0,97
98	"	"	62,2	62,4	63,3	0,11
99	"	"	68,3	68,3	68,3	0
100	Freinsheim	Oesterreicher u. etwas Riesling	75,1	75,7	78,2	0,31
101	"	"	74,8	75,0	75,7	0,09
102	Niederhorbach	Gem. Satz, Oesterr. u. Gutedel	44,7	44,7	44,7	0
103	"	"	48,4	48,9	50,8	0,24
104	"	"	53,5	53,5	53,5	0
105	Maikammer	Oesterreicher und Riesling	59,7	59,7	59,7	0
106	"	Oesterreicher	59,1	59,1	59,1	0
107	"	Oesterreicher und Gutedel	64,6	64,6	64,6	0
108	"	Oesterreicher	55,6	55,6	55,6	0
109	St. Martin	"	53,8	54,0	54,5	0,07
110	"	"	56,5	57,3	60,7	0,42
111	"	"	55,4	55,9	57,8	0,24

einpfalz.
enke.)

Jahrgang 1894.

100 cc Most enthalten Gramme												
Davon sind		Freie Säure überhaupt (auf Weinsäure berechnet)	Weinsäure			Aepfelsäure insgesammt	Mineral-bestandtheile	Gesammt-Nicht-Zucker	Neutraler Nicht-Zucker	Alkalinität der Asche (in cc Norm.-Alkali)	Polarisation (Drehung im 200 *mm* Rohr)
Lävulose	Dextrose		ins-gesammt	halb-gebunden	frei						
7,14	6,09	1,02	0,50	0,50	0	0,69	0,304	2,48	1,46	3,30	— 7,25
8,37	7,80	0,90	0,53	0,45	0,08	0,59	0,274	2,00	1,10	3,00	— 7,80
8,88	8,03	0,76	0,41	0,41	0	0,50	0,348	2,02	1,26	3,80	— 8,56
9,82	8,84	0,83	0,44	0,44	0	0,56	0,332	2,25	1,42	3,20	— 9,47
5,23	5,56	1,35	0,52	0,52	0	0,97	0,344	2,63	1,28	3,70	— 4,16
5,09	5,54	1,52	0,57	0,51	0,06	0,71	0,308	2,50	0,98	3,40	— 3,89
4,48	4,93	1,54	0,62	0,49	0,13	1,03	0,292	2,80	1,26	3,30	— 3,37
9,75	9,45	1,16	0,37	0,37	0	0,87	0,404	3,68	2,52	4,30	— 8,69
10,35	9,62	0,74	0,50	0,50	0	0,44	0,402	2,95	2,21	4,80	— 9,96
10,72	9,61	0,81	0,48	0,48	0	0,51	0,422	3,24	2,43	5,20	— 10,28
10,29	9,27	0,82	0,51	0,51	0	0,50	0,340	2,68	1,86	3,95	— 9,93
8,43	7,77	1,07	0,65	0,52	0,13	0,51	0,392	2,81	1,74	3,50	— 7,94
8.80	8,35	0,96	0,69	0,54	0.15	0,48	0,312	2,36	1,40	3,60	— 8,04
9,52	7,83	0,96	0,66	0,57	0.09	0,52	0,364	2,89	1,93	3,80	— 8,90
3,95	4,26	1,55	0,61	0,54	0,07	1,08	0,386	3,24	1.69	3,60	— 3,06
5,71	5,76	1,35	0,61	0,59	0,02	0,92	0,420	2,89	1,54	3,90	— 4,86
6,03	6,00	1,32	0,59	0,57	0,02	0 89	0 436	2,46	1,14	3,80	— 5,21
9,11	8,22	0,87	0,44	0,44	0	0,58	0,320	2,47	1,60	3,80	— 8,76
7,01	6,57	1,28	0,50	0,48	0,02	0,91	0,288	2,71	1,43	3,20	— 6,48
8,89	7,90	0,91	0,43	0,43	0	0,62	0,328	2,80	1,89	3,70	— 8,71
7,33	6,82	1,06	0,44	0,44	0	0,75	0.308	2,61	1.55	3,10	— 6,84
8,08	7,23	0,85	0,42	0,42	0	0,57	0,336	2,86	2,01	3,40	— 7,85
6,20	5,10	1,12	0,47	0,47	0	0,79	0,330	2,98	1.86	3,20	— 6,49
6.88	6,58	1,35	0,54	0,48	0,06	0.94	0,322	2,93	1,58	3,20	— 6,24
7,92	7,27	1,14	0,94	0,84	0,10	0,55	0,302	2,76	1,62	3,30	— 7,49
9,03	8,06	0,95	0,41	0,41	0	0,69	0,370	2,82	1,87	3,70	— 8,78
8,91	8,21	1,05	0,50	0,50	0	0,71	0,350	2,60	1,45	3,60	— 8,40
4,13	4,46	1,76	0,56	0,54	0,02	1,31	0,400	3,14	1,38	3,60	— 3,20
5,04	5,08	1,43	0,62	0,50	0,12	0,95	0,324	2,72	1,29	3,30	— 4,28
5,40	5,93	1,69	0,64	0,51	0,13	1,16	0,310	2,72	1,03	3,40	— 4,10
6,69	7,12	1 47	0.65	0,42	0,23	0,92	0,308	1,87	0,40	2,80	— 5,29
6,48	6,58	1,47	0,74	0,45	0,29	0,85	0,298	2,47	1,00	3,00	— 5,49
7,58	7 49	1,26	0,65	0,33	0,32	0,68	0 244	1,90	0,64	2,20	— 6,60
6,15	5,94	1,18	0,62	0,38	0.24	0,67	0,276	2,51	1,33	2,50	— 5,52
5,81	6,17	1,29	0,65	0,33	0.32	0,66	0,246	2,20	0,91	2,20	— 4,63
5,98	6,31	1,30	0,55	0,48	0,07	0,89	0.344	2,76	1,46	3,20	— 4,80
5,98	6,40	1,29	0,56	0,54	0,02	0,89	0,312	2,30	1,01	3,60	— 4,68

Weinbaubezir

(

a) Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Specifisches Gewicht b. 15° C. = Oechslegrade: direct gefunden	des entgeisteten Mostes	des ursprünglichen Mostes	Bereits gebildeter Alkohol	Extract a. d. spec.
112	Deidesheim	Gem. Satz, Oesterr. u. Riesling	49,4	52,8	67,4	1,80	1[illegible]
113	"	"	69,7	70,9	75,7	0,60	1[illegible]
114	"	Riesling	61,7	63,9	73,3	1,16	1[illegible]
115	Dürkheim	Oesterreicher	74,4	74,4	74,4	0	1[illegible]
116	Edesheim	Oesterreicher und Riesling	59,8	59,8	59,8	0	1[illegible]
117	"	"	59,0	59,0	59,0	0	15
118	Weyher	"	58,0	58,3	53,3	0,13	15
119	"	Oesterreicher	68,5	68,5	68,5	0	1[illegible]
120	Rhodt	Oesterreicher und Riesling	61,3	61,3	61,3	0	16
121	"	Oesterreicher	62,5	62,5	62,5	0	16
122	Mörzheim	Gemischter Satz	45,9	45,9	45,9	0	12
123	"	"	51,2	51,2	51,2	0	13
124	"	"	41,9	41,9	41,9	0	11
125	Burrweiler	Oesterreicher	62,8	62,8	62,8	0	16
126	"	"	62,2	62,2	62,2	0	16
127	Dörrenbach	Oesterreicher mit Riesling	56,1	56,1	56,1	0	14
128	"	Oesterreicher	55,6	55,8	56,4	0,08	14
129	"	"	58,8	58,8	58,8	0	15
130	Eschbach	Gutedel	64,2	64,2	64,2	0	16
131	"	Oesterreicher	62,4	62,4	62,4	0	16
132	Wachenheim	Oesterreicher und Riesling	78,7	78,0	78,0	0	20
133	Hainfeld	Oesterreicher	58,8	58,8	58,8	0	15
134	"	"	64,6	64,4	64,4	0	16
135	Obermoschel	Gemischter Satz	60,4	60,4	60,4	0	15
136	"	"	59,8	59,8	59,8	0	15
137	"	"	65,2	65,2	65,2	0	17
138	Gleishorbach	Gutedel und Ruländer	56,4	56,8	58,3	0,19	14
139	"	Gemischter Satz	54,2	54,4	55,1	0,09	14
140	"	Muskateller	45,6	46,7	51,3	0,57	12
141	Forst	Riesling	97,0	97,5	99,4	0,24	25
142	Wolfstein	Gemischter Satz	57,7	57,7	57,7	0	15
143	"	"	62,8	63,0	64,0	0,12	16
144	"	"	62,8	62,8	62,8	0	16
145	Forst	Riesling	102,9	102,9	102,9	0	27
146	Rockenhausen	Gemischter Satz	69,8	69,8	69,8	0	18
147	"	"	50,0	50,0	50,0	0	13
148	"	"	51,5	51,5	51,1	0	13

ıeinpfalz.
lenke.)

Jahrgang 1894.

bestimmt)	100 cc Most enthalten Gramme — Davon sind: Lävulose	Dextrose	Freie Säure überhaupt (auf Weinsäure berechnet)	Weinsäure: insgesammt	halbgebunden	frei	Aepfelsäure insgesammt	Mineralbestandtheile	Gesammt-Nicht-Zucker	Neutraler Nicht-Zucker	Alkalinität der Asche (in cc Norm.-Alkali)	Polarisation (Drehung im 200 *mm* Rohr)
2	5,49	4,03	1,28	0,31	0,31	0	1,01	0,432	4,35	3,07	4,60	—6,23
7	8,09	7,28	1,10	0,30	0,30	0	0,85	0,440	3,26	2,16	4,00	—7,81
1	7,37	6,04	1,14	0,32	0,32	0	0,87	0,452	3,38	2,24	4,16	—7,75
0	8,61	7,89	1,07	0,30	0,30	0	0,82	0,428	3,06	1,99	2,05	—8,16
9	6,74	6,55	1,16	0,45	0,39	0,06	0,80	0,250	2,42	1,26	2,60	—6,02
8	6,66	6,52	1,23	0,56	0,45	0,11	0,80	0,260	2,32	1,09	3,00	—5,86
3	6,27	6,16	1,39	0,61	0,45	0,16	0,90	0,274	2,88	1,49	3,00	—5,51
9	7,98	7,51	1,25	0,64	0,39	0,25	0,71	0,292	2,51	1,26	2,60	—7,39
1	7,02	6,79	1,25	0,59	0,38	0,21	0,76	0,246	2,29	1,04	2,55	—6,30
2	17,07	6,85	1,20	0,50	0,42	0,08	0,81	0,252	2,50	1,30	2,80	—6,32
9	4,52	4,67	1,41	0,44	0,40	0,04	1,04	0,274	2,86	1,45	2,65	—3,74
0	5,03	5,37	1,70	0,55	0,45	0,10	1,23	0,272	3,04	1,34	2,95	—3,97
7	3,73	4,02	1,60	0,43	0,42	0,01	1,23	0,286	3,25	1,65	2,80	—2,93
8	6,83	6,75	1,37	0,54	0,42	0,12	0,93	0,272	2,92	1,55	2,80	—5,96
1	6,73	6,65	1,32	0,61	0,44	0,17	0,83	0,268	2,93	1,61	2,95	—5,93
4	5,84	6,00	1,51	0,51	0,45	0,06	1,09	0,286	2,90	1,39	3,00	—4,80
8	5,89	5,89	1,28	0,47	0,46	0,01	0,93	0,292	2,88	1,60	3,10	—5,06
2	6,30	6,42	1,24	0,50	0,48	0,02	0,88	0,280	2,73	1,49	3,20	—5,24
1	7,44	7,17	1,02	0,52	0,50	0,02	0,70	0,312	2,26	1,24	3,30	—6,67
4	7,00	7,04	1,24	0,65	0,48	0,17	0,74	0,306	2,35	1,11	3,20	—5,96
7	8,83	8,44	1,21	0,53	0,53	0	0,84	0,428	3,25	2,04	4,40	—8,01
5	6,74	6,21	1,12	0,58	0,46	0,12	0,69	0,252	2,50	1,38	3,10	—6,37
8	7,47	6,91	1,23	0,62	0,38	0,24	0,71	0,272	2,54	1,31	2,50	—7,02
2	6,98	6,54	0,95	0,46	0,41	0,05	0,62	0,284	2,34	1,39	2,70	—6,47
3	6,81	6,37	1,19	0,58	0,36	0,22	0,40	0,260	2,53	1,34	2,40	—6,31
1	7,89	7,12	0,90	0,57	0,49	0,08	0,51	0,272	2,12	1,22	3,25	—7,61
5	6,19	5,96	1,15	0,46	0,42	0,04	0,80	0,288	2,77	1,62	2,80	—5,59
)	6,05	5,65	1,05	0,49	0,45	0,04	0,70	0,264	2,58	1,53	3,00	—5,63
5	4,86	4,60	1,26	0,55	0,48	0,07	0,85	0,284	2,80	1,54	3,20	—4,44
3	11,48	10,95	1,12	0,51	0,51	0	0,78	0,372	3,28	2,16	4,50	—10,45
5	6,71	6,35	1,16	0,61	0,44	0,17	0,69	0,240	2,09	0,93	2,90	—6,17
4	7,34	6,70	0,94	0,48	0,48	0	0,62	0,308	2,51	1,57	3,45	—7,01
1	7,18	6,63	1,01	0,46	0,46	0	0,70	0,352	2,69	1,68	3,85	—6,79
7	12,01	11,46	1,17	0,46	0,46	0	0,84	0,392	3,68	2,51	4,10	—10,91
7	8,11	7,56	0,97	0,53	0,51	0,02	0,62	0,356	2,68	1,71	3,40	—7,57
)	5,17	5,12	1,53	0,64	0,44	0,20	0,17	0,296	2,84	1,31	2,95	—4,51
3	5,18	5,05	1,56	0,67	0,50	0,17	1,02	0,336	3,29	1,73	3,00	—4,61

Nachtrag zu Seite 672 bis 679.

a) Moste.

Phosphorsäure P_2O_5																
Lfde. Nr.:	29	32	33	34	35	36	83	84	85	86	88	89	96	97	98	99
g in 100 *cc*:	0,030	0,027	0,023	0,030	0,029	0,029	0,019	0,020	0,020	0,024	0,026	0,041	0,041	0,028	0,026	0,018
Lfde. Nr.:	100	101	103	104	118	119	123	124	126	127	134	135	136	143	144	145
g in 100 *cc*:	0,040	0,029	0,033	0,033	0,036	0,034	0,031	0,036	0,030	0,038	0,031	0,035	0,036	0,033	0,024	0,040

Schwefelsäure SO_3																
Lfde. Nr.:	29	32	33	34	35	36	63	66	67	73	74	75	96	97	98	99
g in 100 *cc*:	0,009	0,008	0,011	0,007	0,017	0,017	0,008	0,011	0,010	0,013	0,020	0,016	0,012	0,016	0,017	0,015
Lfde. Nr:	100	101	103	104	118	119	123	124	126	127	129	130	131	132	133	
g in 100 *cc*:	0,013	0,011	0,014	0,014	0,014	0,014	0,015	0,012	0,015	0,018	0,005	0,005	0,008	0,007	0,004	

Borsäure nachgewies. in Nr.: 1 2 3 6 7 11 12 19 20 21 24 25 26 28 50 57 68 69 80 81 102

Kalk CaO														
Lfde. Nr.:	4	9	10	15	32	33	34	35	36	82	90	91	111	112
g in 100 *cc*:	0,021	0,013	0,018	0,012	0,024	0,026	0,020	0,014	0,018	0,017	0,021	0,020	0,021	0,024
Lfde. Nr.:	113	114	134	135	136	137	138	139	140	142	143	144	145	
g in 100 *cc*:	0,017	0,019	0,013	0,016	0,013	0,018	0,032	0,027	0,024	0,009	0,014	0,012	0,026	

Magnesia MgO															
Lfde. Nr.:	4	9	10	15	29	32	33	34	35	36	82	90	91	111	112
g in 100 *cc*:	0,016	0,013	0,013	0,011	0,014	0,008	0,016	0,011	0,013	0,013	0,018	0,015	0,015	0,017	0,019
Lfde. Nr.:	113	114	125	134	135	136	137	138	139	140	142	143	144	145	
g in 100 *cc*:	0,018	0,019	0,021	0,015	0,015	0,015	0,014	0,015	0,014	0,017	0,011	0,016	0,017	0,023	

Kali K_2O													
Lfde. Nr.:	4	5	9	10	14	15	18	27	29	31	92	93	94
g in 100 *cc*:	0,202	0,142	0,155	0,162	0,154	0,169	0,217	0,215	0,147	0,173	0,170	0,147	0,176

Weinbaubezirk:

(Dr.

b) Weine.

Laufende Nummer:	1	2
Gemarkung:	Rhodt	
Bodenart:	Nicht angegeben	Nicht angegeben
Traubensorte:	Nicht angegeben	Nicht angegeben
Specifisches Gewicht bei 15° C.	0,99916	0,999
100 *cc* Wein enthalten Gramme		
Alkohol	5,88	5,94
Extract	2,27	2,29
Freie Säure als Weinsäure berechnet	0,94	0,76
Flüchtige Säure als Essigsäure berechnet	—	—
Nichtflüchtige Säure als Weinsäure berechnet	—	—
Glycerin	0,49	0,50
Zucker	0,13	0,10
Mineralbestandtheile	0,182	0,182
Schwefelsäure SO_3	0,010	0,010
Chlor	—	—
Phosphorsäure P_2O_5	—	—
Gesammt-Schweflige Säure	—	—
Kalk CaO	—	—
Magnesia MgO	—	—
Kali K_2O	—	—
Borsäure, qualitativ	vorhanden	vorhande
Salpetersäure, qualit.	—	—
Gesammt-Weinsäure	0,29	0,30
Freie Weinsäure	0,008	0,015
Alkohol zu Glycerin 100:	8,3	8,4
Alkalinität der Asche in *cc* Normal-Alkali	1,90	1,90
Polarisation 400 *mm*-Rohr. Landolt-Lippich	+0,13	+0,04

Rheinpfalz.

Halenke.)

Jahrgang 1894.

3	4	5	6	7	8
Rhodt		**Wolfstein**			**Dürkheim**
Nicht angegeben	Nicht angegeben	Schwerer Kalk- und Schiefer-boden	Steiniger Sandboden	Porphyrgeröll	Kalk- und Lettenboden
Nicht angegeben	Nicht angegeben	Gemisch.Satz, Oest., Riesl., Guted., Tram. u. Ruländer	Oesterreicher und Traminer gemischt	Gemisch.Satz, Oest., Tram., Riesling und Portugieser	Vorwiegend Sylvaner mit Riesl.u.Tram. gemischt
0,9972	0,99468	0,99706	0,99752	1,0004	0,99769
6,37	8,36	7,37	6,62	5,12	7,99
2,07	2,22	2,36	2,24	2,25	2,96
0,68	0,81	0,74	0,74	1,18	0,55
—	—	0,018	0,025	0,064	—
—	—	0,716	0,707	1,108	—
0,54	0,63	0,66	0,47	0,35	0,69
0,12	0,12	0,11	0,05	0,08	0
0,172	0,160	0,194	0,228	0,150	0,322
0,013	0,012	0,016	0,012	0,015	—
—	—	0,006	0,006	0,002	—
—	—	0,013	0,032	0,022	—
—	—	—	—	—	—
—	—	0,009	0,014	0,017	—
—	—	0,013	0,013	0,016	—
—	—	0,092	0,105	—	—
vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden
—	—	—	—	—	—
0,27	0,27	0,225	0,177	0,38	0,10
0,03	0	0	0	0,12	0
8,5	7,5	9,0	7,1	6,8	8,6
1,60	1,80	1,80	2,25	1,75	3,50
—0,37	+0,20	—0,13	—0,16	+0,31	—0,12

Weinbaubezirk:

(Dr.

b) Weine.

Laufende Nummer:	9	10	11	12	13
Gemarkung:	**Dürkheim**		**Ruppertsberg**		**Leistadt**
Bodenart:	Sandboden mit etwas Lehm	Meistens leichter Sand- und Kiesboden, mit hie u. da etwas Lehm oder Letten	Kies mit Sand und Stein	Kies und Letten	Kalkboden
Traubensorte:	Sylvaner	Sylvaner	Riesling, Traminer und Oesterreicher gemischt	ca. 3 Theile Oesterreicher, ca. 1 Theil Riesling	Oesterreicher
Specifisches Gewicht bei 15° C.	0,99528	0,99911	0,995010	0,99688	0,99392
100 cc Wein enthalten Gramme: Alkohol	8,04	6,63	8,63	7,85	8,56
Extract	2,38	2,81	2,55	2,58	2,13
Freie Säure als Weinsäure berechnet	0,53	0,70	0,57	0,55	0,62
Flüchtige Säure als Essigsäure berechnet	—	—	—	—	—
Nichtflüchtige Säure als Weinsäure berechnet	—	—	—	—	—
Glycerin	0,68	0,67	0,79	0,81	0,69
Zucker	0	0	0,09	0,15	0
Mineralbestandtheile	0,231	0,280	0,211	0,205	0,156
Schwefelsäure SO_3	—	—	—	—	—
Chlor	—	—	—	—	—
Phosphorsäure P_2O_5	—	—	0,029	0,024	—
Gesammt-Schweflige Säure	—	—	—	—	—
Kalk CaO	—	—	0,016	0,015	0,009
Magnesia MgO	—	—	0,017	0,015	0,023
Kali K_2O	—	—	—	—	—
Borsäure, qualitativ	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden
Salpetersäure, qualit.	—	—	—	—	—
Gesammt-Weinsäure	0,13	0,13	0,15	0,14	0,315
Freie Weinsäure	0	0	0	0	0,07
Alkohol zu Glycerin 100 :	8,4	10,1	9,2	10,3	8,6
Alkalinität der Asche in cc Normal-Alkali	2,30	2,70	2,25	2,25	1,65
Polarisation 400 mm-Rohr. Landolt-Lippich	— 0,19	— 0,07	— 0,22	— 0,33	— 0,14

Rheinpfalz.

Halenke.)

Jahrgang 1894.

14	15	16	17	18	19
	Forst			**Dackenheim**	
Sandiger Lehmboden	Lettenboden	Lettenboden	Mit Kies gemischter Thonboden	Lehmboden mit wenig Sand vermischt	Lehm- und Kalkboden
Oesterreicher und Riesling gemischt	Riesling	Riesling	Oesterreicher	Oesterreicher	Oesterreicher und Riesling
1,0001	0,99962	1,00258	0,9944	0,9943	0,9960
8,49	9,70	9,69	8,35	8,03	6,80
3,69	4,12	4,79	2,36	2,36	2,11
1,00	0,99	0,96	0,54	0,45	0,69
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
0,99	0,78	1,36	0,60	0,50	0,41
0,24	0,47	1,17	0	0	0
0,276	0,22	0,236	0,172	0,158	0,161
—	—	—	0,013	0,014	0,009
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
0,0128	0,021	0,017	—	—	—
0,019	0,023	0,023	—	—	—
—	—	—	—	—	—
vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden
—	—	—	—	—	—
0,030	0,130	0,03	0,18	0,17	0,25
—	—	—	0	0	0
11,7	8,0	14,0	7,2	6,2	6,0
2,80	2,40	2,60	2,00	1,65	1,90
± 0	— 0,48	— 2,04	— 0,18	— 0,15	— 0,23

Weinbaubezirk:

b) Weine. (Dr.

Laufende Nummer:	20	21	22	23	24
Gemarkung:	**Kallstadt**			**Herxheim a. Berg**	
Bodenart:	Gemischter Boden	Kalkstein-boden	Schwerer Lehm- und Thonboden	Kalkstein-boden mit Lehm vermischt	Lehmboden
Traubensorte:	Oesterreicher	Oesterreicher	Oesterreicher	Oesterreicher mit wenig Riesling	Oesterreicher
Specifisches Gewicht bei 15° C.	0,99574	0,99543	0,99324	0,9958	0,99482
Alkohol	7,72	7,87	9,09	7,94	8,13
Extract	2,44	2,40	2,28	2,32	2,34
Freie Säure als Weinsäure berechnet .	0,53	0,56	0,49	0,54	0,53
100 cc Wein enthalten Gramme:					
Flüchtige Säure als Essigsäure berechnet	0,030	0,035	0,036	—	—
Nichtflüchtige Säure als Weinsäure berechnet	0,50	0,52	0,45	—	—
Glycerin	0,73	0,68	0,75	0,68	0,69
Zucker	0,06	0,02	0,10	0,12	0
Mineralbestandtheile	0,232	0,240	0,186	0,160	0,168
Schwefelsäure SO_3 .	0,012	0,014	0,011	0,014	0,012
Chlor	—	—	—	—	—
Phosphorsäure P_2O_5	0,024	0,029	0,015	0,026	0,020
Gesammt-Schweflige Säure	—	—	—	—	—
Kalk CaO	—	—	—	—	—
Magnesia MgO . .	—	—	—	—	—
Kali K_2O	—	—	—	—	—
Borsäure, qualitativ	vorhanden	vorhanden	vorhanden	—	—
Salpetersäure, qualit.	—	—	—	—	—
Gesammt-Weinsäure	0,135	0,12	0,13	0,23	0,15
Freie Weinsäure .	0	0	0	0	0,13
Alkohol zu Glycerin 100:	9,4	8,6	8,3	8,6	8,5
Alkalinität der Asche in *cc* Normal-Alkali	2,35	2,30	1,90	1,65	1,90
Polarisation 400 *mm*-Rohr. Landolt-Lippich	—0,29	—0,24	—0,29	—0,12	—0,12

Rheinpfalz.

Halenke.)

Jahrgang 1894.

25	26	27	28	29	30
Herxheim a. Berg	**Ellerstadt**		**Wachenheim**		
Lehm- und Lettenboden	Sandiger Lehmboden mit Kies gemischt	Letten, Lehm mit Kies	Verschiedene Bodenart	Sandiger und kiesiger Boden	Kräftiger Lehmboden
Oesterreicher	Oesterreicher mit Traminer gemischt	Oesterreicher mit Traminer gemischt	Verschiedene Traubensort., meistens Oesterreicher	Oesterreicher	Oesterreicher und Riesling
0,9944	0,9926	0,9925	0,9964	0,9972	1,0012
8,03	8,91	9,43	7,34	8,15	7,53
2,20	1,91	2,08	2,22	2,72	3,54
0.46	0,54	0,53	0,57	0,54	1,02
—	0,05	0,06	0,06	0,07	0,05
—	0,48	0,46	0,50	0,46	0,96
0,70	0,47	0,62	0,60	0,66	0,88
0,05	0,07	0,12	0,05	0,12	0.16
0,184	0,230	0,210	0,196	0,256	0,228
0,024	--	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
0,023	—	—	—	0,049	—
—	—	—	—	—	—
—	0,008	0.008	0,012	—	—
—	0,013	0,014	0,030	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	vorhanden	vorhanden	vorhanden
—	0	0	0	0	0
0,14	0,13	0,14	0,10	0,18	0,13
0,11	0	0	0	0	0
8,7	5,3	6,6	8,2	8,1	11,7
1,70	2,10	2,15	2.05	2,45	2,15
— 0,13	— 0,15	— 0,16	— 0,07	— 0,12	— 0,18

Weinbaubezirk: Baden.

(Geh. Hofrath Nessler.)

a) Moste. *Jahrgang 1894.*

Laufende Nummer	Gemarkung	Qualität bezw. Sorte	Spec. Gewicht	Alkohol %	Trockensubstanz %	Ursprüngl. Most-gewicht (°Oechsle)	Zucker %	Polarisation (Wild)	Freie Säure %
	Ortenau.								
1	Niederschopfheim (Bühlhalde)	Gutedel und Sylvaner	1,0482	0	12,66	48,2	9,32	3,7	1,19
2	„ (Burghalde)	„	1,0526	0,1	13,87	53,6	9,85	4,61	1,15
3	Ortenberg	Räuschling, Sylvaner	1,0598	0	15,71	59,8	11,05	4,71	1,14
4	„	Rothburgunder, Weissherbst	1,0692	0,16	18,27	70,8	13,7	6,57	0,83
5	Zell (Sternberg)	„ „	1,0804	0	21,16	80,4	ca.16,2	7,61	0,81
6	„	Räuschling, Elbing (Durchschnittsmost)	1,05358	0,11	14,13	54,7	10,8	5,74	1,15
7	Fessenbach (Katzhalde)	Rothburgunder, Weissherbst	1,0733	0	19,27	73,3	ca.15,1	6,99	0,92
	Breisgau und Kaiserstuhl.								
8	Eichstetten	gering	1,0252	0,11	6,67	26,2	4,9	1,66	1,55
9	„	besser	1,0503	0,22	13,21	52,2	10,29	3,98	1,40
10	Bahlingen	gering	1,0428	0,11	11,29	43,9	8,06	3,11	1,48
11	„	besser	1,0583	0,12	15,36	59,5	12,3	5,29	1,24
12	Jechtingen	gering	1,0405	1,52	14,00	55,7	10,2	6,33	1,06
13	„	besser	1,0208	3,87	7,35	59,5	4,46	5,09	0,9

15	"	besser	1,0627	0,15	16,55	64,5	12,02	5,71	0,97
16	Bötzingen	gering	1,0449	0	11,79	44,9	8,5	3,63	1,16
17	"	besser	1,0654	0	17,18	65,4	12,75	5,85	1,06
		Markgräflerland.							
18	Müllheim (Blankenhorn)	—	1,0743	0	19,54	74,3	14,56	7,61	0,75
19	" "	—	1,0714	0,11	18.79	72,5	14,2	7,4	0,73
20	" "	—	1,0611	0	16,02	61,1	12,4	5,88	1,05
21	" "	—	1,1029	0	27,16	102,9	20,6	10,3	0,86
22	" (Walter)	gering	1,06521	0,26	17,26	67,81	13,0	7,4	0,84
23	" "	besser	1,06453	0,80	17,34	72,5	13,6	7,58	0,73
24	" (Reckenhag)	besser	1,0732	0,26	19,38	75,8	14,8	9,0	0.65
25	" (Zielberg)	gering	1,0531	0,26	14,12	55,7	11,0	5,61	0.98
26	Auggen (Wolfbrunner)	—	1,0637	0,21	16,84	65,8	ca. 13,2	6,44	0,90
27	" (Röthe)	—	1,0785	0	20,65	78,5	ca. 16,0	8,79	0.76
28	Hügelheim	—	1,073	0,37	19,37	76,7	ca. 15,0	6,86	0,81
29	"	gering	1,0628	0,37	16,69	66,5	12,3	6,57	1,0
30	"	mittel	1,06979	0,26	18,48	72,4	ca. 14,4	5,36	0,83
31	Schlingen	Elbling	1,0495	0,9	13,31	58,0	ca. 10,2	6,58	0,93
		Seebezirk.							
32	Meersburg	Traminer (v. Rieschen)	1,0998	0	26,33	99,8	21,5	10,38	0,68
33	"	Elbling	1,0667	0.47	17,77	71,4	14,0	7,85	1,14

Weinbaubezirk: Baden.
(Geh. Hofrath Nessler.)

a) Moste. *Jahrgang 1894.*

Laufende Nummer	Gemarkung	Qualität bezw. Sorte	Spec. Gewicht	Alkohol %	Trockensubstanz %	Ursprüngl. Mostgewicht (°Oechsle)	Zucker %	Polarisation (Wild)	Freie Säure %
		Bergstrasse							
34	Sulzbach	Weisser Durchschnittswein	1.0331	0,54	8,45	38,5	9.06	5,67	1,08
35	"	Rother "	1,0501	1,18	13,74	61,88	10,0	4,64	0,75
36	Schriesheim	Weisse Mittelsorte	1,051	0,26	13,53	53,6	ca.10,6	5,78	1.02
37	"	Riesling	1,0088	4,95	4,56	58,3	" 2,3	2,21	0,87
38	Hemsbach	Zielberger (gering)	1,0500	0,58	13,24	55,8	" 10,4	5,19	1,0
39	"	Durchschnittswein	1,0634	0	16.66	63,4	" 13,1	5,81	0,88
40	"	Schneckenberger (besser)	1,0517	0,3	13,74	54,7	" 10,7	4,71	1.09
		Bezirk Moosbach und Tauber.							
41	Neckarzimmern	Riesling	1,0216	3,57	6,25	57,3	3,93	5,57	1,17
42	"	Weissburgunder	1,0523	0,65	14,05	58,8	9,82	5,64	1,13
43	Tauberbischofsheim	Gutedel, Sylvaner (gering)	1,0564	0,37	14,99	60,1	ca.11,5	4,26	1,51
44	"	" " (besser)	1,0597	0	15,68	59,7	" 12,4	5,95	0,8
45	Beckstein	Sylvaner (besser)	1,0607	0	15,94	60,7	" 12,5	6,02	1,1
46	"	Gutedel (gering)	1,0538	0,16	14,21	55,4	" 11,2	4,74	1,37
47	Gerlachsheim	Gutedel (besser)	1,0606	0	15,92	60,6	" 12,5	6.16	0,89
48	"	" (gering)	1,0573	0,32	15,15	60,5	" 11,9	5,22	1,17

Weinbaubezirk Baden.

(Geh. Hofrath Nessler.)

b) Weine. *Jahrgang 1894.*

Lfde. Nr.	Gemarkung	Sorte bezw. Qualität	Specifisches Gewicht	Alkohol %	Glycerin %	Extract %	Mineral-bestandtheile %	Freie Säure %	Flüchtige Säure %	Zucker %	Phosphorsäure %
					Ortenau.						
1	Altschweier	Rothwein	0,9984	6,99	0,603	2,59	0,284	0,59	0,029	0,12	0,062
2	„	Weisswein	1,0	4,53	0,424	1,845	0.212	0,84	—	0,09	—
3	„	Rothwein	0,9995	6,79	0,67	2,83	0,332	0,67	0,029	0,10	—
4	„	Weisswein	0,9995	5,45	0,58	2,2	0,182	1,13	0,035	∠0,1	0,018
*5	Kappelwindeck	Rothwein	0,9990	6,50	0,544	2,54	0,33	0,48	0,043	0,1	—
*6	Neusatz	Weisswein	0,9970	5,98	0,63	2,19	0,21	0,55	0,048	∠0,1	—
7	Achern (Sasbachwalden)	Weissherbst	0,9955	6,21	0,614	1,85	0,183	0,55	0,054	∠0,1	0,03
*8	Durbach	Clevner	0,9927	7,93	0,553	1,87	0,223	0,46	0.07	0,128	0,035
*9	Waldulm	Weissherbst	0,9942	7,36	0,52	1,99	0,238	0,50	0,064	0,12	—
10	Obersasbach	„	0,9962	5,52	0,487	1,95	0,238	0,60	0,048	0,12	—
					Breisgau und Kaiserstuhl.						
11	Munzingen	I. Sorte	0,9960	6,4	0,596	1,84	0,192	0,53	0,038	∠0,1	—
12	„	II. „	0,9975	5,64	0,472	1,93	0,178	0,67	0,048	∠0,1	0,023
13	„	III. „	0,9968	6,02	0,612	2,07	0,18	0,63	0.048	0,1	—

Die mit * bezeichneten Weine waren, bezw. wurden braun und missfarbig an der Luft.

b) *Weine.*

Weinbaubezirk Baden.
(Geh. Hofrath Nessler.)

Jahrgang 1894.

Lfde. Nr.	Gemarkung	Sorte bezw. Qualität	Specifisches Gewicht	Alkohol %	Glycerin %	Extract %	Mineral-bestandtheile %	Freie Säure %	Flüchtige Säure %	Zucker %	Phosphor-säure %	
14	Bleichheim	—	0,9968	6,71	0,553	2,05	0,173	0,59	0,041	0,15	—	
15	Kenzingen	Weisswein I	0,9970	7,03	0,7188	2,255	0,206	0,62	0,0384	0.12	0,0275	
16	„	„ II	0,9966	6,82	0,7152	2,138	0,196	0,56	0,05	0,14	—	
17	Freiburg (Meghausen)	Ruländer	0,9940	8,45	0,842	2,232	0,246	0,44	0,05	0,11	0,032	
18	Lilienhof (Ihringen)	2/3 Elbing, 1/3 versch. Sorten	0,9964	7,01	0,599	2,27	0,155	0,99	0,03	0,13	—	1 *hl* Most und 5 *kg* Zucker.
19	„	3/5 Riesling, 2/5 versch. Sorten	0,9974	7,3	0,683	2,57	0,158	1,09	0,038	0,11	—	desgl.
20	„	Rothburgunder	0,9990	7,19	0,729	3,04	0,294	0,49	0,064	0.15	0,04	
21	Blankenhornsberg	Rothwein	0,9959	8,8	0.735	2,534	0.246	0,37	0,043	0,2	0,42	
22	„	Weissherbst	0,9940	9,14	0,71	2,174	0,164	0,53	0,048	0.18	—	
23	„	Muskateller	0,9944	8,5	0,859	2,125	0,154	0,51	0,048	0,17	—	
24	„	Sylvaner, Ruländer	0,9936	8,82	0,754	2,055	0,151	0,53	0,043	0,17	0,016	
25	„	Traminer	0,9946	9,4	0,842	2,549	0,141	0,61	0,048	0,15	0,028	
26	„	Riesling	0,9947	9,63	0,854	2,618	0,157	0,65	0,048	0,14	—	
		Markgräflerland.										
27	Mauchen	verschiedene Lagen	0,9965	5,89	0,5313	1,84	0,197	0,58	0,05	0,23	—	
28	Müllheim	I. Qualität	0,9948	6,79	0,658	1,91	0,162	0,55	0,032	0,1	0,013	

29	Müllheim (Steingrube)	—	0,9943	7,06	0,637	1,76	0,164	0,44	0,035	∠0,1	—
30	Niederweiler	—	0,9958	6,4	0,592	1,82	0,173	0,59	0,048	0,09	—
31	Bellingen	—	0,9964	6,21	0,622	1,836	0,156	0,54	0,032	0,09	—
32	Laufen	—	0,9956	6,93	0,649	1,906	0,162	0,51	0,043	∠0,1	—
				Bezirk Waldshut.							
33	Erzingen	Weisswein	1,001	4,4	0,36	2,157	0,146	1,32	0,029	∠0,1	—
				Seebezirk.							
34	Markdorf (Pfarrstiftsf.)	—	0,9977	5,62	0,45	1,667	0,158	0,69	0,048	0,11	0,027
35	Markdorf (Winzerverein)	—	0,9993	5,63	0,42	2,14	0,1786	1,04	0,03	0,13	—
36	Markdorf (Spitalfond)	—	1,0008	5,14	0,39	2,28	0,192	1,29	—	∠0,1	—
37	Dinglsdorf	Weisswein	1,0065	2,1	0,203	2,51	0,23	1,54	0,024	∠0,1	—
38	Hagnau (Winzerverein)	Vorlese	0,9956	7,87	0,558	2,10	0,197	0,75	—	∠0,1	0,0357
39	„	Rothwein	0,9977	6,59	0,499	2,14	0,206	0,68	—	∠0,1	—
40	„	„	1,0002	6,08	0,497	2,59	0,25	1,0	—	0,1	—
41	„	Weissherbst	0,9972	5,71	0,423	1,97	0,208	0,65	—	0,1	0,033
42	„	Nachlese	1,001	5,57	0,483	2,71	0,235	1,15	0,024	0,1	—
43	„	Weisswein	0,9995	5,01	0,404	1,96	0,176	0,95	—	∠0,1	—
44	Meersburg (Salem)	Traminer	0,9958	7,94	0,635	2,3	0,162	0,82	—	0,11	—

Weinbaubezirk Baden.
(Geh. Hofrath Nessler.)

b) Weine. *Jahrgang 1894*

Lfde. Nr.	Gemarkung	Sorte bezw. Qualität	Specifisches Gewicht	Alkohol %	Glycerin %	Extract %	Mineral-bestandtheile %	Freie Säure %	Flüchtige Säure %	Zucker %	Phosphor-säure %
45	Meersburg (Salem)	Riesling	0,9991	6,4	0,536	2,37	0,19	1,05	—	0,12	—
46	"	Ruländer	0,9975	8,32	0,719	2,79	0,241	0,97	—	0,16	0,044
*47	"	Goldaster, roth	0,9982	7,39	0,653	2,73	0,254	0,83	0,032	0,16	—
*48	"	Wilhelmsberg., roth	0,9992	7,87	0,73	3,19	0,27	0,90	0,024	0,16	—
49	Maurach	Ruländer	0,9975	7,78	0,583	2,45	0,18	1,08	0,029	0,12	—
50	"	Oberuhldinger	0,9988	6,99	0,637	2,69	0,231	0,93	0,028	0,12	0,041
*51	Bermatingen	Elbling	1,000	5,2	0,446	2,17	0,204	0,97	0	0,14	—
*52	"	roth	0,9970	7,16	0,678	2,39	0,216	0,70	0,02	0,14	—
*53	Kirchberg	roth	1,0006	6,02	0,584	2,66	0,28	0,84	0,02·	0,17	—
*54	"	Elbling	0,9998	5,48	0,568	2,31	0,216	0,99	0,024	0,14	0,025
*55	Nussdorf (Konstantinhalde)	roth	1,0005	5,89	0,609	2,78	0,22	1,1	0,024	0,1	—
56	Meersburg (Winzerverein)	Ruländer	0,9950	7,69	0,595	2,12	0,192	0,56	0,034	0,11	0,025
57	"	Rothwein I	0,9988	6,9	0,549	2,68	0,264	0,87	0,029	0,13	—
58	"	" II	0,9987	7,15	0,568	2,71	0,252	1,05	0,024	0,09	—
59	"	" III	0,9998	6,32	0,559	2,60	0,237	1,08	0,024	0,09	0,029
60	"	Elbling	0,9992	4,65	0,37	1,73	0,176	0,84	0,048	0,11	0,021
61	Meersburg (Dom.-Verwaltg.)	weiss	0,9988	4,65	0,422	1,77	0,172	0,78	0,038	0,14	—

62	Meersburg (Dom.-Verwaltg.)	roth	0,9990	6,02	0,635	2,45	0,248	0,54	0,026	0,15	—	
63	„	roth	0,9973	6,79	0,63	2,38	0,26	0,58	0,057	0,15	—	
64	„	roth	0,9973	7,0	0,75	2,44	0,27	0,62	0,048	0,16	0,035	
65	„	roth	0,9968	7,58	0,598	2,41	0,256	0,63	0,048	0,13	—	
*66	„	weiss	0,9975	8,0	—	2,85	0,256	0,47	0,048	0,13	—	
*67	„	weiss	0,9985	9,49	1,004	3,69	0,391	0,46	0,048	0,14	—	
68	Reichenau	—	0,9946	7,21	0,599	1,712	0,166	0,62	0,032	0,1	—	100 *l* Most, 10,5 *kg* Zucker, 21 *l* Wasser

Bergstrasse.

69	Weinheim	94er Rothwein	0,9970	7,53	0,606	2,78	0,306	0,47	0,048	0,09	0,058
70	„	93er Rothwein	0,9943	8,89	0,845	2,59	0,235	0,46	0,054	∠0,1	—
71	„	93er Rothwein	0,9960	8,21	0,86	2,75	0,302	0,57	0,115	0,14	—
72	Grosssachsen	Weisswein	1,0022	5,14	0,52	2,64	0,256	1,00	—	0,32	—

Bezirk Moosbach.

73	Neckarzimmern	gering	0,9988	3,73	0,374	1,71	0,195	0,53	0,04	∠0,1	0,031
74	Nüstenbach	gering	1,0002	3,71	0,344	1,997	0,195	1,04	0,032	∠0,1	—
75	„	besser	0,9951	5,32	0,479	1,541	0,168	0,51	0,04	∠0,1	—
76	Hassmersheim	gering	0,9974	3,5	0,28	1,359	0,166	0,44	0,088	∠0,1	—
77	„	besser	0,9984	4,1	0,449	1,60	0,168	0,50	0,035	∠0,1	—
*78	Moosbach	gering	1,0005	3,75	0,457	1,89	0,194	0,73	0,08	∠0,1	—
*79	„	besser	0,9980	4,77	0,456	1,642	0,177	0,51	0,064	∠0,1	0,024

Die mit * bezeichneten Weine waren, bezw. wurden braun und missfarbig an der Luft.

Weinbaubezirk Baden.

b) Weine. (Geh. Hofrath Nessler.) *Jahrgang 1894.*

Tauber.

Lfde. Nr.	Gemarkung	Sorte bezw. Qualität	Specifisches Gewicht	Alkohol %	Glycerin %	Extract %	Mineral-bestandtheile %	Freie Säure %	Flüchtige Säure %	Zucker %	Phosphor-säure %	
*80	Beckstein	roth	1,0032	3,84	0,37	2,24	0,19	1,11	0,024	0,1	—	
81	„	grüner Sylvaner	0,9990	5,83	0,562	2,29	0,18	1,00	0,029	∠0,1	0,018	
82	„	weiss	0,9962	6,93	0,6345	2,18	0,194	0,86	0,048	—	—	5 *kg* Zucker, 10 *l* Wasser auf 1 *hl*
83	„	„	0,9971	5,8	0,588	1,91	0,181	0,52	0,048	0,12	—	entsäuert: 1 *hl* mit 130 *g* $CaCO_3$
84	„	„	0,9930	8,44	0,812	2,09	0,197	0,73	0,048	0,11	—	4 *kg* Zucker, 8 *l* W. auf 1 *hl*
85	„	„	0,9915	9,13	0,693	1,95	0,175	0,61	0,038	0,14	—	7 *kg* Zucker auf 1 *hl*
86	„	„	0,9917	8,23	0,67	1,69	0,169	0,43	0,032	0,09	—	6½ *kg* Zucker auf 1 *hl*
*87	Epplingen	„	1,0012	2,94	0,32	1,74	0,19	0,66	0,0576	0,11	—	
88	Marbach	Gutedel	0,9975	6,56	0,56	2,13	0,197	0,96	—	0,12	—	
*89	Dienstadt	Gutedel u. Sylvaner	1,0005	4,11	0,382	1,93	0,184	0,84	0,048	0,11	—	
*90	Unterschlüpf	Gutedel u. Sylvaner	0,9971	5,4	0,546	1,79	0,17	0,68	0,048	0,1	0,019	
91	Gerlachsheim	Gutedel	0,9970	6,3	—	1,96	0,229	0,72	0,032	0,1	—	
92	Werbach	Gutedel u. Sylvaner	0,9973	5,11	0,499	1,74	0,23	0,53	0,048	∠0,1	0,012	

Die mit * bezeichneten Weine waren, bezw wurden braun und nussfarbig an der Luft.

Weinbaubezirk: Lindau.

Moste. (Dr. Kellermann.) *Jahrgang 1894.*

Laufende Nummer	Gemarkung	Bodenart	Traubensorte	Art der Behandlung	Specifisches Gewicht bei 15° C. direct gefunden	nach dem Entgeisten	ursprünglich	Zucker %	Alkohol %	Freie Säure %
1	Nonnenhorn	Moränenschutt, vorwiegend kiesig	Elbling	Stalldüngung; 2 mal Kupfervitriol-Soda	1,0589	1,0595	1,0623	11,68	0,34	0,92
2	"	"	Elbling und Trollinger	Stalldüngung; 2 mal Kupfervitriol-Soda	1,0530	1,0537	1,0579	10,22	0,39	1,47
3	"	"	Elbling	Stalldüngung; 1 mal Kupfervitriol-Soda	1,0462	1,0474	1,0514	9,28	0,52	1,29
4	"	"	"	—	1,0367	1,0407	1,0541	7,03	1,74	1,41
5	Unterreitnau	"	"	Ohne Düngung; nicht bespritzt	1,0389	1,0411	1,0508	2,24	1,19	1,59
6	Bechtersweiler	"	Gemischt	Stalldüngung; 3 mal Kupfervitriol-Soda	1,0500	1,0518	1,0597	10,59	0,97	1,17
7	"	"	Elbling	Schlecht gedüngt; 1 mal spät Kupferv.-S.	1,0376	1,0386	1,0419	6,83	0,43	1,50
8	Rickatshofen	"	"	Stalldünger; Kupfervitriol-Soda	1,0496	1,0504	1,0538	10,12	0,34	1,26

Weinbaubezirk
(Prof. Abe

Weinmoste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Dünger	Traubensorte	Farbe	Schädling oder Krankheit der Reben
1	Hemighofen	Rebgewand, Unzenberg	Lehm- u. Sandbod.	Stalldünger	Dick- und Dünn-Elbl.	weiss	Blattfall krankhe
2	Hohenstein	südöstlich	Muschelkalk	kein	Weiss Riesling	"	keine
3	Hemighofen	Gew. Maräz u. Beznauer Halde, berg.	Mergel u. schwarzer Boden	Stalldünger	Dünnelbling $^{8}/_{10}$, blaue Sylvan. $^{2}/_{10}$	"	Blattfal krankhe
4	Hoheneck	südwestl.	Muschelkalk, schwer sand. Boden	Schwefels. u. phosphorsaures Kali	Riesling	"	"
5	Beihingen	"	Muschelkalk	kein	Trollinger	roth	"
6	Hohenstein	südöstlich	"	"	Lorenz	"	keine
7	Schozach	Leicht südl. Hang	Lehmbod.	"	Riesling roth	"	Spuren v Blattfallk
8	Verrenberg	südliche Berglage	Keuper	In d. letzten 8 Jahr. kein Kunstdüng.	Gem. Satz	weiss	Blattfall- Beerenkrankheit
9	"	"	"	"	"	roth	"
10	Klingenberg	—	"	kein	Rothe Trollinger	"	keine
11	Thalheim	südlicher Abhang	Kräftiger Lehm	Naturdünger	Clevner	"	Blattfallkrankheit
12	Mundelsheim	Berg- u. Ebenelage	Muschelkalk	kein	Sylvan. u. etw. Troll.	"	"
13	"	Berglage	—	"	Trollinger	"	"
14	"	"	—	"	Sylvan. u. Elbling	weiss	"
15	Jagsthausen	südlich	Muschelkalk	Stalldünger	blaue Sylvaner	roth	"
16	"	"	"	Stalldüng. Compost	Gemischt. Satz	weiss	"
17	Thalheim	südsüdwestlich	steiniger Kalkbod.	Naturdünger	"	"	"
18	Züttlingen	südöstlich	Kalk- u. Lehmbod.	Stalldüng. Compost	"	roth	Anfang M Frost
19	"	"	"	Compost	"	"	"

Württemberg.

Dr. Bens und Dr. Reusch.)

Jahrgang 1894.

Angewandte Gegenmittel	Lesezeit	Fäule	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Gramm in 100 *cc*: Trockensubstanz	Zucker (gewichtsanalyt.)	Freie Säure, auf Weinsäure berechnet	Mineralbestandtheile	Phosphorsäure P_2O_5	Schwefelsäure SO_3	Kali K_2O	Gebundene Borsäure
Kupfervitriol u. Soda	22.Oct. 94	1/15 Edelf.	61	16,02	11,88	1,355	0,284	0,030	0,009	0,117	vorhanden
Kupfervitriol u. Ammoniak	„	theils Edelf.	59,5	15,63	10,10	1,610	0,261	0,038	0,014	0,100	„
Kupfervitriol u. Soda	20., 22. Oct. 94	5 % Edelf.	64,3	16,90	10,53	1,182	0,253	0,033	0.008	0,106	„
Kupferkalk	22., 23. Oct. 94	keine	68,3	17.95	10,58	1,376	0,265	0,034	0,015	0,125	„
„	„	Wenig Fäule	64	16,82	10,45	1,385	0,266	0,033	0,011	0,067	„
Kupfervitriol u. Ammoniak	23.Oct. 94	keine	59	15,50	10,52	1,455	0,310	0,044	0,014	0,127	„
Kupfervitriol	25.Oct. 94	„	67	17,61	13,38	1,395	0,204	0,033	0.012	0,091	„
„	„	In ganz gering. Mengen	67,3	17,69	10,86	1,080	0,248	0,042	0,008	0,114	„
„	24.Oct. 94	„	71	18,66	14,29	1,390	0,231	0,040	0,011	0,119	„
„	26.Oct. 94	keine	62,5	16,42	12,46	1,580	0,198	0,032	0.007	—	„
Kupfervitriol und Kalk	25., 26. Oct. 94	Spuren von Allem	62	16,29	11,55	1,360	0,326	0,050	0,036	0,171	„
keine	22.-25. Oct. 94	Edel- u. Sauerf.	61,5	16,15	12,14	1,300	0,274	0,076	0,013	0,135	„
„	„	„	65,7	17,26	11,98	1,090	0,246	0,033	0,007	0,120	„
„	„	Edelfäule	61	16,02	11,73	1,300	0,274	0,050	0,015	0,125	„
Zu spät bespritzt	24.-26. Oct. 94	keine	42	11,05	8,77	1,445	0,306	0,050	0,014	—	„
„	„	„	52	13,66	9,70	1,400	0,235	0,030	0,006	0,136	„
Kupfervitriolkalk	27.Oct. 94	etwas Edelf.	54	14,18	10,12	1,580	0,292	0,045	0,013	0,123	„
keine	Ende Oct. 94	keine	56	14,71	10,76	1,715	0,240	0,051	0.012	0,118	„
„	„	„	50	13,13	10,38	1,535	0,219	0,050	0,011	0.096	„

Weinbaubezirk:

Weinmoste. Prof. Abel,

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Dünger	Trauben-sorte	Farbe	Schädlinge oder Krankheiten der Reben
20	Klein-Bottwar	südlich	Mergel	versuchsweise Kunstdünger	Gemischt	roth	Schimmel, Blattfallkrankheit
21	"	"	"	"	Riesling	weiss	"
22	Stetten im R.	westlich	Keuper	"	Grüne Sylvaner	weiss	Wenig Blattfallkrankheit
23	"	"	"	"	BlaueSylv. Trollinger	roth	"
24	Cannstatt	südwestl.	Keuper-Mergel	Stalldünger	Weiss gemischt	weiss	Blattfallkrankheit
25	Kleinheppach	westsüdwestlich	—	Thomasschlacke, Kainit, Chilesalpet.	Riesling	"	Wenig Blattfallkrankheit
26	Schozach	leicht südl. Hang	kräft. fett. Thonbod.	—	schwarze Riesling	roth	"
27	Kleinheppach	westsüdwestlich	Keuper	Thomasschlacke, Kainit, Chilesalpet.	Trollinger	"	Blattfallkrankheit
28	Weikersheim	Schmecker, südöstlicher Hang	sehr schw. Muschelkalk	Stalldüng. vor 3 Jahren	Halb Sylv. halb Gutedel	weiss	"
29	"	"	schwerer Muschelkalk	Thomasmehl, Kainit, Chilesalp., phosphund schwefelsaures Kali	Gutedel, Sylvaner	"	keine
30	"	Karlsberg, südl. Hang	"	Stalldüng. vor 2 Jahr.	"	"	"
31	Untertürkheim	südliche Berglage	Mergel	Stalldüng.	Riesling weiss	"	Spuren von Blattfallkr.
32	"	südliche Mulde	Thonbod.	"	Trollinger	roth	Blattfallkr.
33	Nordheim	—	Keuper	—	Riesling weiss	weiss	keine
34	Cannstatt	südwestl.	Keupermergel	Stalldüng.	Roth gemischt	roth	Blattfallkrankheit
35	Klingenberg	—	Keuper	kein	Riesling weiss	weiss	keine
36	Nordheim	—	"	"	Trollinger	roth	"

ttemberg.

ms und Dr. Reusch.)

Jahrgang 1894.

. idte n- el	Lese-zeit	Fäule	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Gramm in 100 cc: Trockensubstanz	Zucker (gewichtsanalyt.)	Freie Säure, auf Weinsäure berechnet	Mineral-bestandtheile	Phosphorsäure P_2O_5	Schwefelsäure SO_3	Kali K_2O	Gebundene Borsäure
fel- ne fer- ol	23.Oct. 94	viel Edel-fäule	72	18,93	15,00	1,130	0,231	0,038	0,010	0,131	vor-handen
	"	"	78	20,52	16,41	1,480	0,224	0,042	0,012	0,101	"
er- ol	29.Oct. 94	mehr Edel- als Sauerf.	76,8	20,20	18,54	1,170	0,230	0.038	0,011	0,112	"
	"	Sauer-fäule	68,8	18,08	13,15	1,405	0,244	0,049	0,011	0,116	"
er- kalk	"	faules ausgel.	62,3	16,37	12,07	1,440	0,360	0,056	0,027	0,174	"
er- ol	30.Oct. 94	Edel-fäule	73,5	19,32	15,16	1,410	0,226	0,038	0,011	0,084	"
	"	keine	71	18,66	14,95	1,300	0,256	0,043	0,009	0,106	"
	31.Oct. 94	"	68,2	17,92	13,80	1,405	0,246	0,048	0,008	0,108	"
e	29., 30. Oct. 94	wenig	57	14,97	11,11	1,290	0,320	0,059	0,012	0,129	"
er- ol	30.Oct. 94	"	64,8	17,03	13,58	1,280	0,276	0,049	0,011	0,124	"
	"	"	62	16,29	11,33	1,390	0,282	0,040	0,011	0,120	"
itriol lk	1. Nov. 94	"	83,5	21,98	18,41	1,280	0,239	0,040	0,013	0,095	"
	31.Oct. 94	"	75,8	19,93	13,32	1,185	0,276	0,038	0,009	0,101	"
e	30.Oct. 94	—	51,5	13,52	9,76	1,520	0,161	0,028	0,006	—	"
itriol alk	31.Oct. 94	—	40,5	10,66	7,67	1,480	—	—	—	—	"
er- ol	26.Oct. 94	keine	63	16,55	12,24	1,560	0,222	0,027	0,012	—	"
e	30.Oct. 94	—	63	16,55	13,15	1,130	0,250	0,042	0,011	—	"

Weinbaubezirk: Unterfranken.

a) *Moste.* (Prof. Dr. Medicus.) *Jahrgang 1894.*

Lfde. Nr.	Lage	Eingeliefert	Specifisches Gewicht direct	Specifisches Gewicht corrigirt	Trocken-substanz %	Mineralstoffe %	Säure %	Zucker %	Phosphorsäure %	Alkalinität der Asche cc Norm. KOH	Gesammt-weinsäure %	Aepfelsäure %	Freie Weinsäure %
Bürgerspital:													
1	Lindlesberg	31. October	1,0699	1,0715	18,45	0,368	1,31	14,47	0,0360	3,9	0,59	0,91	0
2	Stein	4. November	1,0741	1,0752	19,53	0,381	1,17	16,0	0,0336	3,9	0,54	0,80	0
3	Schalksberg	7 „	1,0731	1,0742	19,27	0,344	1,26	15,24	0,0378	3,8	0,56	0,87	0
Juliusspital:													
1	Roedelsee	2. November	1,0657	1,0678	17,36	0,342	1,05	14,13	0,0448	3,8	0,43	0,75	0
3	Stein	5. „	1,0897	1,0929	23,79	0,349	1,16	19,15	0,0346	3,9	0,40	0,85	0
3	Schalksberg	8. „	1,0715	1,0747	18,95	0,284	0,97	15,04	0,0353	3,35	0,45	0,67	0
Hofkeller:													
1	Stein	3. November	1,0849	1,0865	22,43	0,431	0,88	17,85	0,0686	3,9	0,38	0,61	0
2	Schalksberg	6. „	1,0687	1,0735	18,29	0,469	1,01	13,72	0,0803	3,95	0,38	0,73	0
3	Leisten (Fels)	7. „	1,0704	1,0715	18,55	0,338	1,12	14,99	0,0325	3,0	0,50	0,77	0
4	Innerer Leisten	9. „	1,0752	1,0784	19,93	0,358	1,03	15,96	0,0404	3,85	0,46	0,71	0
5	Schlossberg	10. „	1,0597	1,0639	15,89	0,460	1,10	11,35	0,0655	4,25	0,40	0,80	0

Weinbaubezirk: Unterfranken.

b) Weine. (Prof. Dr. Medicus.) *Jahrgang 1893/94.*

Lfde. Nr.	Lage	Eingeliefert	Specifisches Gewicht	Alkohol %	Extract %	Mineralstoffe %	Freie Säure %	Polarisation ° W.	Schwefelsäure %	Phosphorsäure %	Glycerin %	Flüchtige Säure %	Alkalinität der Asche cc Norm. KOH	Gesammt-Weinsäure %	Aepfelsäure %	Alkohol: Glycerin = 100 :	Zucker %
	Juliusspital:							**1893. III. Abstich.**									
1	Stein	25/10. 94	0,9996	11,64	4,76	0,277	0,56	— 0,5	0,0195	0,0410	1,126	0,0894	—	—	—	9,6	—
2	Schalksberg	„	0,9939	11,01	3,00	0,176	0,54	± 0	0,0235	0,0339	0,969	0,0670	—	—	—	8,8	—
3	Roedelsee	„	0,9932	10,17	2,41	0,221	0,42	± 0	0,0225	0,0390	0,727	0,0606	—	—	—	7,1	—
	Bürgerspital:							**1894. I. Abstich.**									
1	Lindlesberg	18/1. 95	0,9996	5,83	2,43	0,196	0,705	± 0	0,0112	0,0270	0,496	0,0270	1,94	0,238	0,523	8,5	—
2	Stein	„	0,9998	7,39	3,11	0,204	0,63	+ 0,1	0,0163	0,0312	0,7715	0,0306	2,02	0,163	0,49	10,3	< 0,15
	Juliusspital:																
1	Roedelsee	1/2. 95	0,9979	7,12	2,42	0,233	0,54	± 0	0,0142	0,0422	0,575	0,0306	2,35	0,168	0,41	8,0	Spur
2	Stein	„	1,0012	9,20	4,00	0,236	0,945	+ 0,3	0,0109	0,0328	1,0417	0,0522	2,45	0,108	0,79	11,3	0,22
3	Schalksberg	„	1,0005	6,59	2,98	0,183	0,84	+ 0,15	0,0156	0,0305	0,7770	0,0426	1,92	0,28	0,62	11,7	Spur
	Hofkeller:																
1	Stein	27/2. 95	1,0003	7,53	3,09	0,220	0,78	+ 0,1	0,0245	0,0400	0,701	0,0402	1,90	0,163	0,624	9,3	0,12
2	Schalksberg	„	1,0008	6,79	3,08	0,221	0,90	± 0	0,0368	0,0398	0,6251	0,0345	1,75	0,201	0,714	9,2	—
3	Leisten (Fels)	„	0,9981	7,19	2,47	0,190	0,60	± 0	0,0219	0,0282	0,5833	0,0243	1,70	0,205	0,444	8,1	—
4	Innerer Leisten	„	0,9990	8,07	3,05	0,192	0,85	± 0	0,0167	0,0262	0,8077	0,0306	1,35	0,193	0,673	10,0	Spur
	Bürgerspital:							**1894. II. Abstich.**									
1	Lindlesberg	11/5. 95	0,9993	5,70	2,31	0,182	0,68	± 0	0,0198	0,0279	0,513	0,0440	1,6	0,213	0,512	9,0	—
2	Stein	„	0,9984	7,06	2,66	0,203	0,60	± 0	0,0191	0,0261	0,709	0,0462	1,80	0,163	0,463	10,0	—
	Juliusspital:																
1	Roedelsee	18/4. 95	0,9985	6,21	2,15	0,231	0,60	± 0	0,0196	0,0359	{0,472 0,452	0 0456	2,35	0,193	0,45	7,6	—
2	Stein	„	1,0002	8,98	3,83	0,243	0,81	+ 0,25	0,0194	0,0324	1,0108	0,0632	2,35	0,066	0,693	11,2	—
3	Schalksberg	„	1,0005	6,53	2,96	0,188	0,81	+ 0,15	0,0180	0,0307	0,7672	0,0504	1,85	0,243	0,615	11,7	—

Weinbaubezi
(Dr.

Weine älterer Jahrgänge.

Lfde. Nummer.	Gemarkung	Lage	Traubensorte	Spec. Gewicht
	Jahrgang 1893.			
1	Erlabrunn	Böllerthal, Altenberg, Neuberg	50 % Sylvaner, 25 % Elbing, 25 % Gutedel	0,
2	Heidingsfeld	Kirchberg	Gemischt	0.
3	Dettelbach	Lamprechtsberg	Gemischt, Sylv., Riesl.	0
4	"	Löffler	Sylvaner	0
5	Buchbrunn	Berg	"	0
6	Marktbreit	Alter Berg	Gemischt (Burgund.. Sylv., Tramin., Riesl., Schw. Clev.)	0
7	Segnitz	Verschiedene	Sylvaner, Elbling etc.	0
8	Marktsteft	Leiten u. innerer Berg	Sylvaner, wenig Elbling	0
9	Obernbreit	Ziegelberg u. Bollenberg	Sylvaner, mit etwas Muskateller etc.	0
10	Volkach	Wacholderberg	Sylvaner, Muskateller	0
11	Escherndorf	Fünfzehnäcker	—	0
12	"	Berg	Gemischt	0
13	Sommerach	Katzenkopf	Gutedel, Traminer, Riesling, Ruländer	0
14	"	Berg	Gemischt, zumeist Sylvaner	0
15	Obereisenheim	Bechersberg	Meist Sylvaner	0
16	Abtswind	Alter Berg (ebene Lage)	Sylvaner	0
17	"	Alter Berg (hohe Lage)	"	0
18	Schweinfurt	Untere Mainleite	Sylv., Elbl., Riesl., Tramin., Burgunder	0
19	Steinbach	—	Gemischt	0
20	Untereschenbach bei Hammelburg	Saalecker	Sylvaner (reiner Satz)	0
	Jahrgang 1890.			
21	Unterdürrbach und Würzburg	Verschiedene	Gemischt	0
22	Sulzthal	Bug	"	0
	Jahrgang 1889.			
23	Mühlbach	—	Gemischt	0,

Unterfranken.

Omeis.) *1889—1893.*

Alkohol %	Extract %	Gesammt-Säure (ber. als Weins.) %	Nichtflüchtige Säure %	Glycerin %	Zucker %	Mineral-bestandtheile %	Schweflige Säure %	Phosphorsäure %	Polarisation im 200 *mm* Rohr Grade Wild.
6,14	1,981	0,621	—	—	> 0,1	0,152	—	0,022	— 0,21
7,19	2,116	0,560	—	—	> 0,1	0,156	—	0,0217	— 0,21
8,42	2,160	0,476	—	—	> 0,1	0,158	—	0,021	— 0,22
5,83	2,048	—	0,504	—	0,118	0,186	0,0198	0,032	± 0
7,87	1,960	0,515	—	—	> 0,1	0,168	—	0,019	— 0,22
6,86	2,232	0,442	0,340	—	> 0,1	0,226	0,0191	0,030	— 0,22
6,21	2,060	—	0,540	—	> 0,1	0,184	—	0,019	— 0,21
8,56	2,132	0,610	0,537	—	> 0,1	0,178	—	0,030	— 0,21
7,26	2,194	—	0,313	—	> 0,1	0,224	0,0065	0,034	— 0,22
9,13	2,594	0,610	0,554	—	0,158	0,196	—	0,030	— 0,2
8,21	2,730	0,532	0,456	—	> 0,1	0,238	—	0,034	— 0,07
8,14	2,470	0,526	0,420	—	> 0,1	0,198	0,0172	0,029	— 0,15
9,34	2,188	0,496	0,425	—	> 0,1	0,178	—	0,030	— 0,21
8,28	2,412	0,498	0,406	0,995	0	0,176	0,0107	0,031	— 0,13
7,39	2,400	0,704	0,620	—	> 0,1	0,178	0,0100	0,031	— 0,21
9,42	2,394	0,700	0,644	—	> 0,1	0,192	—	0,025	— 0,16
9,34	2,272	0,599	0,509	—	> 0,1	0,216	0,0079	0,028	— 0,26
6,47	2,520	0,823	0,728	—	0,15	0,268	0,0104	0,033	— 0,18
8,07	2,486	0,515	0,448	1,013	0,161	0,226	0,015	—	— 0,2
8,49	2,150	0,616	0,543	—	> 0,1	0,1414	—	0,025	— 0,21
6,47	1,904	0,627	0,546	—	0	0,200	—	0,028	— 0,3
5,20	1,844	0,676	0,627	—	> 0,1	0,143	0,006	0,024	— 0,23
5,51	1,962	0,716	0,666	0,612	0,132	0,200	0,0043	0,038	— 0,26

Weinbaubezirk:
(Dr.

Unvergohrene Moste.

Lfde. Nummer.	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte
1	Würzburg	Stein	Muschelkalk	Gemischt
2	"	Lindlesberg	"	"
3	"	Leisten	"	Sylvaner, Traminer
4	"	Schalksberg	"	Gemischt
5	Zell	Oberzellerberg	"	"
6	Randersacker	Lämmerberg	"	Sylvaner, Traminer
7	"	Pfülben	"	Gemischt
8	"	Rückenfall	"	Sylvaner u. Elbling
9	"	Rüdern	"	"
10	Erlabrunn	Rod	Buntsandstein	Gemischt
11	Rottenbauer	—	Lettenkohle	—
12	Kitzingen	Reppendorfer Berg (geringste Lage desselb.)	Keuper	Sylvan. u. etwas Muskatell
13	Marktbreit	Berg (Harpfen)	Lettenkohle	Sylvaner
14	Rödelsee	Hoheleite	"	Gemischt, meist Sylvaner
15	"	Rödelseer	"	Gemischt
16	Dettelbach	Runberg	Letten	—
17	"	Matten u. Hohe	"	Gemischt
18	Buchbrunn	Aeusserer Berg u. Hettstädter (geringste Lage)	Lettenkohle	Sylvaner
19	Sulzfeld	An der Ebene	Muschelkalk (Mergel)	"
20	Tauberrettersheim	Haard	" (Steinig)	—
21	Röttingen	Westliche	" (Kies)	Gemischt
22	Astheim	Endesgraben	"	Hauptsächl. Sylvaner
23	Volkach	Zapfenleiden	" (Lehm)	Sylvaner, Elbling
24	Obereisenheim	Hertleinsberg	Lettenkohle	Sylvaner
25	Steinbach	—	Ober. Keuper (Lehm)	Gemischt
26	Zeil	Südliche	"	"
27	Hammelburg	Südl. Bergabhänge	Muschelkalk (Kies)	"
28	Untereschenbach	Saalecker	Muschelkalk	Sylvaner
29	Euerdorf	Berg	"	Gemischt
30	Sulzthal	Sieben	"	"
31	Retzstadt	Langenberg	"	Sylvaner
32	Thüngen	Riedberg, südl. Hang	"	Gemischt
33	Müdesheim	Berg	"	Sylvaner
34	"	Sesselberg	"	"
35	Kleinostheim	Südl. u. Südwestl.	Gneis	Gemischt
36	Hörstein	Oestl.	Gneis u. Glimmer	Riesling
37	Wasserlos	Südlich	Glimmer	$^2/_3$ Riesling u. $^1/_3$ Traminer
38	Bürgstadt	—	Buntsandstein	—
39	Kreuzwertheim	Südöstl.	"	Gemischt
40	Homburg	Kallmuth	Muschelkalk	"

…erfranken.

…is.) *Jahrgang 1894.*

Oechsle	Direct gefundenes specif. Gew. bei 15° C.	In 100 cc Most sind enthalten g: Alkohol, ber. nach der Tabelle von Windisch	Extract, berechnet n. d. Tab. v. Halenke u. Möslinger aus den urspr. Grad. Oechsle	Gesammt-Säure	Zucker, ber. als Invertzucker nach Meissl	Mineralbestandtheile	Polarisation im 200 mm Rohr Grade Wild	Borsäure qual.
	1,0742	0	19,51	1,215	15,54	0,3340	— 8,37	vorhanden
	1,0697	0	18,32	1,305	14,58	—	— 6,95	„
	1,0770	0	20,25	1,069	16,2	—	— 9,03	„
	1,0734	0	19,29	1,296	14,83	0,316	— 8,41	„
	1,0507	0	13,31	1,464	—	0,308	— 5,43	„
	1,0746	0	19.60	1,116	15,65	0,348	— 7,00	„
	1.0721	0,11	—	0,830	15,44 (direct)	0,298	— 7,83 (direct)	„
	1,0489	0	12,86	1,433	9.00	—	— 4,10	„
	1,0481	0	12,64	1,433	—	—	—	„
	1,0497	0	13,07	1,587	—	—	—	„
	1,0431	0,27	—	1,408	8,02 (direct)	0,310	— 4,12 (direct)	„
	1,0596	0	15,65	1,075	12,51	0,3144	— 5,86	„
	1,0520	0	13,66	1.31	—	0,3288	—	„
	1,0610	0	16,02	1,208	—	0,320	—	„
	1,0621	0,16	—	1,124	13.00 (direct)	0,328	— 6,79 (direct)	„
	1,0473	0	12.44	1,556	—	0,302	—	„
	1,0574	0	15,07	1,561	—	0,340	—	„
	1,0393	0	10,28	1,894	6,894	0.302	— 3,42	„
	1,0606	0	15,90	0,998	—	0,220	—	„
	1.0378	0,21	—	1,412	7,02 (direct)	—	— 2,95 (direct)	—
	1,0508	0	13.33	1,515	—	0,356	—	vorhanden
	1,0527	0	13,84	1,346	10,26	—	— 5.13	„
	1,0364	0	9,55	1,648	6,36	0,256	— 3,0	„
	1,0547	0	14,36	1,148	—	0,236	—	„
	1,0634	0	16,65	1,184	12,65	0,332	— 5,34	„
	1,0494	0,16	—	1.223	—	0,352	—	„
	1,0508	0	13,33	1,439	10.035	0,244	— 5,35	„
	1,0486	0,16	—	1,377	9,4 (direct)	0,252	—	„
	1,0579	0	15,20	1,092	—	0,280	—	„
	1,0556	0,16	—	—	11,43 (direct)	—	—	„
	1,0603	0	15,83	—	12,74 (direct)	—	—	„
	1,0502	0	13,18	1,576	—	0,312	—	„
	1,0520	0	13,66	1.536	—	0,348	— 4,89	„
	1,0511	0	13,41	1,561	9,47	0,282	— 4,80	„
	1,0615	0,64	—	1,228	—	0,270	—	„
	1,0670	0	17,61	1,316	—	0,302	— 6,60	„
	1,0635	0.32	—	1,380	12,61 (direct)	0,305	— 6,93 (direct)	„
	1,0430	0,37	—	1.105	8,13 „	0,376	— 3,97 „	„
	1,0559	0,26	—	1,054	11,81 „	0,381	— 5,32 „	„
	1,0695	0	18.27	0,920	14,00 „	0,356	— 7,18 „	„

Weinbaube

Jungweine.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Traubensorte	Specifisches Gewicht bei 15° C.	In 1(		
					Alkohol	Extract	Gesammtsäure
1	Würzburg	Stein [1]	Sylvaner, Gutedel und Elbling	0,9984	6,93	2,580	0,5
2	„	Leisten [2]	Sylvaner, Traminer	0,9991	7,60	3,018	0,8
3a	„	Lindlesberg	Sylv., Gutedel u. Elbl.	0,9993	5,76	2,436	0,6
3b	„	Lindlesberg [3]	„	0,9993	5,76	2,43	0,7
4	Zell	Oberzellerberg	Gemischt	1,0017	4,35	2,315	0,8
5	Würzburg	Pfaffenberg	„	0,9996	5,08	2,096	0,7
6	„	Albertsleite	„	1,0001	4,71	2,006	0,7
7	Randersacker	Pfülben	„	0,9985	6,86	2,698	0,7
8	„	Lämmerberg	Sylvaner, Traminer	0,9981	7,53	2,840	0,6
9	Erlabrunn	Hüttenthal, Altenberg, Steingrube	60 % Elbl., 30 % Guted., ferner 8 % Sylvaner und etwa 2 % Clevner	—	—	1,780	–
10	Kitzingen	Ehrriedermühle	Sylvaner	0,9996	5,38	2,104	0,9
11	„	Frohnberg, Winkeleiten und Ehrriedermühle	„	—	—	2,036	–
12	„	Gessert	Riesling	—	—	2,334	–
13	„	Rosenberg und Mainleite	Sylvaner und rothe Trauben	—	—	1,982	–
14	„	Ehrriedermühle	Sylvaner	0,9995	6,06	2,344	0,9
15	Rödelsee	Rotweg	„	0,9997	5,83	2,040	0,5
16	„	Küchenmeister	„	0,9974	6,75	1,974	0,5
17	„	Rödelseer	Gemischt	0,9985	5,83	2,251	0,6
18	Sulzfeld	Frohnberg	Sylvaner	1,0003	4,47	2,08	0,6
19	„	Mausthal	Vorherrschend Elbling	0,9987	5,57	1,9908	0,7
20	Buchbrunn	Berg	Sylvaner	0,9996	4,89	2,020	0,6
21	Dettelbach	Lamprechtsberg	Gemischt	0,9999	5,08	2,080	0,6

1) Nach dem 3. Abstich.
2) Nach dem 2. Abstich.
3) Derselbe Wein wie 3a, jedoch nicht nach dem 1., sondern nach dem 2. Absti

Unterfranken.

Omeis)

Jahrgang 1894.

Wein sind enthalten Gramme

Gesammt-Weinsäure (als Bitartrat)	Freie Weinsäure	Alkalinität der Asche (ausgedrückt in cc Norm.-Lauge)	Glycerin	Zucker	Mineralbestandtheile	Schwefelsäure (SO_3)	Chlor (Cl)	Phosphorsäure (P_2O_5)	Schweflige Säure (SO_2)	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Kali (K_2O)
—	—	—	—	0	0,198	—	—	0,023	0,007	—	—	—
—	—	—	0,985	0	0,198	0,0266	—	0,030	0,0110	—	—	—
—	—	—	—	0	0,190	0,0123	—	0,0245	0,0027	—	—	—
—	—	—	0,657	0	0,176	0,0172	0,0032	0,0249	0,0065	0,0150	0,0158	0,0656
—	—	—	0,455	0	0,2104	0,0593	—	0,0327	—	0,014	0,0168	0,0848
—	—	—	0,477	0	0,180	—	—	0,0230	—	—	—	—
—	—	—	0,4733	0	0,206	—	—	0,0178	—	—	—	—
—	—	—	0,838	0	0,196	0,0080	0,0025	0,0272	—	0,0120	0,0172	0,079
—	—	—	0,952	0	0,214	0,0472	—	0,0307	0,0060	—	—	—
—	—	—	—	—	0,162	—	—	0,0230	—	—	—	—
—	—	—	—	0	0,188	—	—	0,0266	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,208	—	—	0,031	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,188	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,210	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0	0,195	—	—	0,0294	—	—	—	—
—	—	—	—	0	0,214	—	—	0,0268	—	—	—	—
0,138	0	2,46	—	0	0,194	—	—	0,0185	—	—	—	—
—	—	—	0,586	0	0,224	0,0153	0,0033	0,0346	—	0,0128	0,0222	0,093
—	—	—	—	—	0,185	—	—	0,035	—	—	—	—
—	—	—	—	0	0,162	—	—	0,020	—	—	—	—
—	—	—	—	0	0,203	0,0219	—	0,038	0,0026	0,0170	0,0176	0,085
—	—	—	0,500	0	0,186	0,0124	0,0012	0,0294	0,0038	0,020	0,0188	0,068

Weinbaubezi

Jungweine.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Traubensorte	Specifisches Gewicht bei 15 0 C.	In 10		
					Alkohol	Extract	Gesammtsäure (ber. als Weinsäure)
22	Dettelbach	Hecko	Gemischt	1,0060	3,58	2,906	1,50
23	Marktsteft	Maassen (geringe Lage)	Sylvaner und Elbling	1,0001	4,29	1,938	0,70
24	„	Leiten (gute Lage)	Sylvaner	0.9985	5,57	2,162	0,69
25	Marktbreit	Kapellenberg und Karpfen	Sylvaner und Gutedel	1,0007	4,83	2,235	0,82
26	„	Setz	Sylvaner	1,0006	4,65	2,064	0,73
27	Obernbreit	—	„	0,9989	5,51	2,094	0,66
28	„	—	„	1,0005	4,23	1,968	0,68
29	Sommerhausen	Neuenberg	Sylvaner und Elbling	1,0008	4,17	1,952	0,77
30	Eibelstadt	Altenberg	„	0,9968	6,20	2,34	0.61
31	„	Neuenberg und Heubüchlein	„	1,0003	3,64	1,654	0,64
32	Tauberrettersheim	Berg	Sylvaner und Gutedel	—	—	1,88	—
33	„	Brunnenberg	Tauberschwarz	—	—	1,902	—
34	Röttingen	Sommer- und Winterlage	Gemischt	1,0006	4,23	1,94	0,81
35	„	Sommerlage	„	0,9993	4,65	1,888	0,68
36	Escherndorf	Kienstück	Sylvaner	1,0029	5,14	2,872	1,12
37	Astheim	Kreuzberg (Mittellage)	Gemischt	1,0014	4,35	2,194	0,81
38	„	Ameisengraben	Gemischt, vorherrschend Sylvaner	1,0002	4,89	2,168	0,76
39	Fahr	Mittellage	Sylvaner und Elbling	1,0001	4,71	2,000	0,79
40	„	Verschied. Lage	Gemischt	1,0001	4,65	2.000	0,68
41	Nordheim	Vögelein	„	0,9988	6,93	2,48	1,00
42	„	Geringe Lage	Meist Elbling	1,0041	4,35	2,540	1,40
43	Volkach	Steinberg	Sylvaner und Elbling	1,0037	3,40	2,468	0,77
44	Schweinfurt	Grund	Gemischt	1.0050	3,46	2,657	1,55
45	„	Untere Mainleiten	„	1,0000	5,01	2,070	0,82

Unterfranken.

Omeis.)

Jahrgang 1894.

Wein sind enthalten Gramme

Gesammt-Weinsäure (als Bitartrat)	Freie Weinsäure	Alkalinität der Asche (ausgedrückt in cc Norm.-Lauge)	Glycerin	Zucker	Mineralbestandtheile	Schwefelsäure (SO_3)	Chlor (Cl)	Phosphorsäure (P_2O_5)	Schweflige Säure (SO_2)	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Kali (K_2O)
0,330	0,033	1,98	—	0	0,214	—	—	0,0568	—	—	—	—
—	—	—	0,426	0	0,200	—	—	0,0314	—	—	—	—
—	—	—	0,531	0	0.180	—	—	0,023	—	—	—	—
—	—	—	—	0	0,216	—	· ·	0,028	—	—	—	—
—	—	—	—	0	0,226	—	—	0,0256	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,210	—	—	0,027	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,200	—	—	0,035	—	—	—	—
—	—	—	—	0	0,188	—	—	0,0326	—	—	—	—
—	—	—	—	0	0,188	—	—	0,015	—	—	—	—
—	—	—	—	0	0,160	—	—	0,0155	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,172	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,1564	—	—	0,032	—	—	—	—
—	—	—	—	Spur	0,166	—	—	0,024	—	—	—	—
0,196	0	1,96	—	—	0,176	—	—	0,039	—	—	—	—
—	—	—	—	> 0,1	0,230	—	—	0,033	—	—	—	—
0,30	0	1,78	—	—	0,182	—	—	0,0384	—	—	—	—
0,252	0	2,22	—	0	0,194	—	—	0,0314	—	—	—	—
—	—	—	—	0	0,150	—	0,0019	0,0256	—	0.016	0,0142	0,0595
0,216	0	1,92	—	0	0,180	—	—	0,0306	—	—	—	—
—	—	—	—	Spur	0,162	—	0,0044	0,029	—	—	—	—
—	—	—	—	„	0,196	—	—	0,041	—	—	—	—
0,283	0	2,22	—	„	0 246	—	—	0,028	—	—	—	—
—	—	—	0,406	0	0,233	—	—	0,047	—	—	—	—
—	—	—	0,584	0	0,221	—	—	0,037	—	—	—	—

Weinbaubezirk:

Jungweine. (Dr.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Traubensorte	Specifisches Gewicht bei 15 0 C.	In 100 cc Alkohol	Extract	Gesammtsäure (ber. als Weinsäure)	Nichtflüchtige Säure
46	Steinbach	—	—	0,9994	6,21	2,50	0,952	0,898
47	Hammelburg	Eschenthal	Gemischt	0,9993	4,83	1,955	0,683	0,588
48	"	Südl. u. südwestl. Bergabhänge	"	1,0008	4,71	2,1672	1,008	0,963
49	Unter-eschenbach	Saalecker	Sylvaner (pur)	1,0000	5,64	1,904	0,672	0,580
50	Karlstadt	Kalbenstein	Gemischt, vorherrsch. Sylvaner	0,9986	6,08	2,142	0,924	0,841
51	"	"	"	0,9987	5,14	1,850	0,700	0,617
52	Müdesheim	Sesselberg	Sylvaner	1,0053	3,87	2,997	1,596	1,556
53	"	Berg	"	1,0012	4,53	2,193	0,750	0,662
54	Retzbach	—	Gutedel, Sylvaner und Elbling	1,0023	4,65	2,33	1,321	—
55	"	—	"	1,0006	4,77	2,078	0,940	—
56	Reuchelheim	Marbacher Berg	Gemischt, vorh. Sylvan.	1,0000	5,57	2,490	0,772	0,732
57	Himmelstadt	Lerchenberg	Gemischt	1,0017	3,81	2,056	0,918	0,852
58	Retzstadt	Südl. Abhang	Gemischt, meist Sylvan.	1,0049	3,46	2,577	1,696	1,656
59	"	"	"	1,0012	5,14	2,370	1,316	1,271
60	Binsfeld	Alter Berg	"	1,0039	3,29	2,312	1,304	1,260
61	Kleinostheim	Südwesten	Sylvaner und Gutedel	1,0003	4,59	1,942	0,711	0,644
62	"	"	"	1,0002	4,59	1,942	0,722	0,627
63	Klingenberg	Schenk u. Michels-Weinberg	Sylvaner u. Riesling	0,9985	5,89	2,246	0,832	0,772
64	"	—	"	0,9981	6,86	2,246	—	0,892
65	Miltenberg	—	Gutedel (pur)	0,9989	5,01	1,870	0,767	0,668
66	"	—	Sylvaner, Elbling und Gutedel	—	—	1,764	—	—
67	Bürgstadt	Verschied. Lg.	Gemischt	0,9977	6,08	1,906	0,554	0,462
68	Homburg	Kallmuth	Sylv., Gutedel u. Elbling	0,9968	7,19	2,346	0,553	0,490
69	Kreuz-wertheim	Südl. Abhang	Gem., vorwieg. Elbling	0,9985	6,93	2,364	0,536	0,468

Unterfranken.

Omeis.)

Jahrgang 1894.

Wein sind enthalten Gramme

Gesammt-Weinsäure (als Bitartrat)	Freie Weinsäure	Alkalinität der Asche (ausgedrückt in cc Norm.-Lauge)	Glycerin	Zucker	Mineral-bestandtheile	Schwefelsäure (SO_3)	Chlor (Cl)	Phosphorsäure (P_2O_5)	Schweflige Säure (SO_2)	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Kali (K_2O)
—	—	—	0,626	0	0,216	0,027	0,0024	0,030	0,0174	—	—	—
—	—	—	0,465	0	0,1586	0,0138	—	0,0145	—	0,0116	0,019	0,0622
—	—	—	0,409	0	0,161	0,0158	—	0,0216	—	0,0154	0,0187	0,058
—	—	—	0,512	0	0,144	0,010	0,0033	0,0202	—	0,010	0,016	0,066
—	—	—	0,558	0	0,187	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0,541	0	0,168	—	—	0,0192	—	—	—	—
—	—	—	0,318	0	0,195	—	—	0,032	—	—	—	—
—	—	—	0,529	0	0,200	0,0157	0,0019	0,025	—	0,0196	0,0167	0,079
—	—	—	—	0	0,174	—	—	0,016	—	—	—	—
—	—	—	—	0	0,164	—	—	0,0152	—	—	—	—
—	—	—	—	0	0,174	—	—	0,021	—	—	—	—
—	—	—	0,352	0	0,147	0,0126	0,0022	0,0212	0,0018	0,011	0,0190	0,056
—	—	—	0,286	0	0,150	0,031	0,0021	0,0171	—	0,022	0,0136	0,050
—	—	—	0,430	0	0,139	—	—	0,015	—	—	—	—
—	—	—	—	0	0,194	—	—	0,0294	—	—	—	—
—	—	—	—	Spur	0,228	—	—	0,026	—	—	—	—
—	—	—	0,504	"	0,228	0,042	0,0038	0,028	0,0046	0 018	0,0172	0,0972
—	—	—	—	0	0,238	—	—	0,0403	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,205		—	0,025	—	—	—	—
—	—	—	0,502	0	0,172	—	—	0,024	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,160	—	—	—	—	—	—	—
0,207	0	2,30	0,604	0	0,202	0,0096	0,0071	0,028	0,0028	0,011	0,0165	0,0904
—	—	—	—	0	0,194	—	—	0,017	—	—	—	—
0,184	0	2,10	—	Spur	0,202	—	—	—	—	—	—	—

Weinbaubezi

Moste. (P

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Specifisches Gewicht	Alkohol %	Zucker %	Spec. Gewicht
1	Mülhausen (Mönchsberg)	Gutedel	1,0565	—	—	1,0
2	„ „	Gem. rother Satz	1,0724	—	—	1,0
3	„ (Berggasse)	„	1,0614	—	12,10	1,0
4	Thann	Elbling	1,0583	—	12,09	1,0
5	Steinbach	Elbling u. Gutedel	1,0584	—	12,09	1,0
6	Gebweiler (Schimberg)	Gutedel, Elbl., Olber u. Traminer	1,0659	—	14,30	1,0
7	„ (Spiegel)	Gutedel, Elbling u. Olber	1,0612	—	12,82	1,0
8	Rufach (Fergel)	Ortlieber u. Elbling	1,0674	0,83	14,84	1,0
9	„ (Rotmürle)	„	1,0588	—	12,95	1,0
10	„ (Waldweg)	Gutedel, Ortlieber u. Elbling	1,0761	—	17,17	1,0
11	„ (Haulen)	Olber	1,0644	0,77	14,26	1,0
12	„ „	Veltliner	1,0873	—	20,68	1,0
13	„ „	Riesling	1,0865	0,36	19,98	1,0
14	„ „	Welschriesling	1,0740	0,98	17,47	1,0
15	„ „	Rothgipfler	1,0748	0,35	17,10	1,0
16	„ „	Trollinger	1,0667	—	14,98	1,0
17	„ „	Traminer	1,0651	3,20	15,24	1,0
18	„ (Mambert)	Lasca	1,0658	—	—	1,0
19	„ „	Limberger	1,0675	—	—	1,0
20	Geberschweier	Gemischter Satz	1,0756	—	17,26	1,0
21	Colmar	Gemischter Satz bes. Gutedel u. Elbling	1,0518	—	10,93	1,0
22	Türkheim (Ebene)	Ortlieber, Elbling u. Gutedel	1,0726	—	17,02	1,0

…ss-Lothringen.

…a.) *Jahrgang 1894.*

Lävulose %	Dextrose %	Polarisation 200 *mm* Grade Wild	Freie Säure %	Gesammt-Weinsäure %	Mineralstoffe %	Gesammt-Alkalinität der Asche (g K_2O in 100 *cc*)	Wasserlösliche Alkalinität der Asche (g K_2O in 100 *cc*)	Freie Weinsäure %	Kali K_2O %	Phosphorsäure P_2O_5 %
—	—	—	1,13	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1,46	—	—	—	—	—	—	—
5,81	6,29	— 4,49	1,37	—	—	—	—	—	—	—
6,14	5,95	— 5,47	1,53	0,634	0.298	0,153	—	0,146	—	—
6,20	5,89	— 5,63	1,25	0,340	0,306	0.156	0,078	0	0,146	0,045
7,06	7.24	— 5,88	1,25	0,459	0,326	0,176	—	0	—	—
6,24	6,58	— 5,02	1,50	0,523	0,292	0,166	0,088	0	0,145	0,024
—	—	— 7,02	0,80	0,368	0,408	0.238	—	0	—	—
6,62	6,33	— 6,00	0,89	0,463	0,352	0,216	0,111	0	0,186	0,031
8,41	8,76	— 6,85	1,14	0,352	0,316	0,196	0,103	0	0,159	0,022
—	—	—	1,04	—	—	—	—	—	—	—
10,52	10,16	— 9,42	0,74	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0,97	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0,75	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0,90	—	—	—	—	—	—	—
7,39	7,59	— 6,13	0,92	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0 48	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1,28	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1,34	—	—	—	—	—	—	—
8,72	8,54	— 7,67	0,92	0,435	0,282	0,161	—	0	—	—
5,64	5,29	— 5,22	1,11	0,527	0,258	0,171	0,096	0	0,128	0,032
8,58	8,44	— 7,51	0,81	0,487	0,354	0,196	0,113	0	0,196	0,038

Weinbaubezirl

Moste. (Pr

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Specifisches Gewicht	Alkohol %	Zucker %	Spec. Gewicht
23	Türkheim (Brand)	Ortlieber u. Gutedel	1,0800	—	18,32	1,08
24	Ammerschweier	Gemischter Satz	1,0616	—	13,61	1,06
25	Bebelnheim	Gutedel	1,0478	0,98	10,29	1,05
26	Rappoltsweiler	"	1,0206	5,46	4,65	1,07
27	St. Pilt	Sylvaner, Elbling u. Gutedel	1,0741	0,66	17,42	1,08
28	"	Schwarz Burgunder	1,0020	6,52	0,33	1,06
29	Mittelbergheim	Gemischter Satz	1,0643	—	14,52	1,06
30	Barr	Trollinger u. Gutedel	1,0690	—	15,33	1,06
31	Oberehnheim	Rothgipfler u. Veltl.	1,0702	—	16,25	1,07
32	"	Barbarosa	1,0684	0,12	15,11	1,06
33	Wolxheim	Riesl. u. Muskateller	1,0595	—	13,35	1,05
34	"	Ortlieber u. Elbling	1,0523	—	11,01	1,05
35	Kleeburg (gespritzt)	Sylvaner u. Elbling	1,0616	0,13	13,92	1,06
36	" (nicht gespritzt)	"	1,0311	0,42	5,44	1,03
37	Vic	Gamay	1,0582	—	12,35	1,05
38	Marsal	Gamay u. Burgunder	1,0752	0,43	17,26	1,07
39	Ars a. M.	Burgunder	1,0639	—	14,38	1,06
40	Scy	Gamay u. Burgunder	1,0137	5,30	3,35	1,06
41	Königsmachern (Weibersteinchen)	Burgunder und Simouroux	1,0648	—	15,02	1,06
42	Königsmachern (Stein)	Simouroux	1,0675	—	15,43	1,06
43	" (Naugarten)	"	1,0468	0,13	9,51	1,04
44	Sierck	Elbling	1,0541	0,22	11,20	1,05

Elsass-Lothringen.

Barth.)

Jahrgang 1894.

Zucker (ursprünglich) %	Lävulose %	Dextrose %	Polarisation 200 *mm* Grade Wild	Freie Säure %	Gesammt-Weinsäure %	Mineralstoffe %	Gesammt-Alkalinität der Asche (*g* K_2O in 100 *cc*)	Wasserlösliche Alkalinität der Asche (*g* K_2O in 100 *cc*)	Freie Weinsäure %	Kali K_2O %	Phosphorsäure P_2O_5 %
18,32	9,27	9,05	— 8,20	0,75	0,416	0,380	0,218	—	0	—	—
13,61	6,94	6,67	— 6,24	0,76	0,476	0,382	0,196	0,098	0	0,197	0,060
12,25	—	—	—	0,88	0,467	0,286	0,178	0,098	0	0,148	0,023
15,57	—	—	—	0,98	0,435	0,238	0,153	0,073	0	0,121	0,026
18,74	—	—	—	0,81	0,340	0,380	0,178	—	0	—	—
13,37	—	—	—	0,89	0,255	0,264	0,148	—	0	—	—
14,52	7,22	7,30	— 6,12	1,15	0,543	0,238	0,146	0,086	0,077	0,127	0,041
15,33	7,74	7,59	— 6,77	1,20	0,555	0,322	0,188	—	0	—	—
16,25	8,38	7,87	— 7,75	0,80	0,348	0,266	0,153	0,086	0	0,132	0,023
15,35	7,30	7,81	— 5,71	0,95	0,336	0,336	0,193	—	0	—	—
13,35	6,86	6,49	— 6,28	0,99	0,475	0,256	0,156	0,078	0	0,123	0,027
11,01	5,68	5,33	— 5,26	1,09	0,324	0,302	0,176	—	0	—	—
14,18	6,89	7,03	— 5,75	1,05	0,483	0,248	0,148	—	0,011	—	—
6,28	—	—	— 2,12	1,56	0,531	0,268	0,148	0,068	0,059	0,117	0,037
12,35	6,00	6,35	— 4,77	1,57	0,626	0,236	0,148	0,063	0,154	0,112	0,021
18,12	—	—	— 8,12	0,81	0,467	0,254	0,166	—	0	—	—
14,38	7,28	7,10	— 6,45	1,08	0,583	0,228	0,141	0,076	0,113	0,111	0,023
13,95	—	—	—	0,84	0,372	0,254	0,143	0,073	0	0,140	0,036
15,02	7,50	7,52	— 6,41	0,96	0,388	0,288	0,168	—	0	—	—
15,43	7,75	7,68	— 6,73	0,94	0,428	0,286	0,153	—	0	—	—
9,77	4,79	4,72	— 4.20	1,57	0,638	0,280	0,173	—	0,086	—	—
11,64	5,95	5,25	— 5,83	1,33	0,766	0,282	0,193	0,091	0,150	0,139	0,022

Weinbaubezirk:
(Prof

Jungweine.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Bodenart	Traubensorte	Spec. Gewicht	In 100 cc Alkohol	Extract	Freie Säure
1	Rixheim (ger. Lage)	—	—	1,0006	4,95	2,068	0,95
2	„ (bess. „)	—	—	1,0001	4,95	2,036	0,91
3	Uffholz	Kies u. Sandboden	—	1,0015	4,95	2,450	1,14
4	Winzenheim	—	Tokayer	—	10,32	2,042	0,62
5	Rappoltsweiler (geringe Lage a)	—	Gutedel	0,9991	5,89	2,130	0,85
6	„ („ b)	—	„	0,9988	5,83	2,052	0,91
7	„ (mittlere Lage a)	—	„	0,9981	6,21	2,342	0,90
8	„ („ b)	—	„	0,9981	6,66	2,354	0,92
9	„ (bessere Lage)	—	„	0,9970	7,73	2,406	0,75
10	Scherweiler	Kies u. Sandboden	Elbl., Ortlieb., Riesl.	0,9953	7,12	1,864	0,68
11	Weiler b. Schlettstadt	Schieferboden	Sylvaner u. Elbling	0,9979	5,74	1,940	0,73
12	Goxweiler	halbschwer. Lehmb.	Elbling	0,9976	5,57	1,594	0,56
13	Weissenburg	schwerer Lehmbod.	Ruländer	0,9985	6,66	2,280	0,84
14	„	„	Schwarz Burgunder	0,9999	5,20	2,570	0,84
15	„	Kalkstein u. Lehm	Sylv., Gutedel, Riesl.	1,0013	5,01	2,266	1,02
16	Gentringen	Lehmboden	Riesling	0,9991	5,57	2,266	0,98
17	Gentringen [1])	„	Schwarz Burgunder u. Gamay	0,9990	6,03	2,384	0,81

[1]) hatte in 100 cc Wein 0,096 g K_2O.

Weissweine.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Bodenart	Traubensorte	Spec. Gewicht	In 100 cc Alkohol	Extract	Freie Säure
1	Rixheim (ger. Lage)	—	—	0,9958	6,10	1,690	0,60
2	„ (bess. „)	—	—	0,9958	6,36	1,700	0,62
3	Sennheim	—	—	0,9938	7,59	1,724	0,52
4	Thann	Sandboden	Elbling u. Gutedel	0,9972	6,10	1,824	0,71
5	Uffholz	Kies u. Sandboden	„	0,9946	6,67	1,516	0,51
6	Gebweiler (Schimbg.)	Sand u. Lehmboden	Gutedel, Elbling, Olber u. Traminer	0,9959	6,39	1,868	0,53
7	„ (Spiegel)	„	Gutedel, Elbl., Olber	0,9947	6,75	1,776	0,54
8	Rufach (Rothmürle)	rother Sandboden	Ortlieber u. Elbling	0,9942	7,26	1,634	0,57
9	„ (Fergel)	Lehmboden	„	0,9947	7,07	1,660	0,60
10	Geberschweier	Lehm u. Kalkboden	Gemischter Satz	0,9935	7,98	1,840	0,55

* Die mit Sternchen versehenen Werthe sind durch Doppelbestimmungen festgelegt.

s-Lothringen.

Jahrgang 1894.

sind enthalten Gramme										
Mineralstoffe	Gesammt- Alkalinität der Asche als K_2O berechnet	Wasser-lösliche Alkalinität der Asche als K_2O berechnet	Weinstein	Freie Weinsäure	Zucker	Glycerin	Phosphorsäure P_2O_5	Gerbstoff	Alkohol : Glycerin wie 100 :	Polarisation 200 mm Grade Wild
0,242	0,136	—	—	0,019	0,15	—	—	0,002	—	0,03
0,236	0,146	—	—	0	0,12	—	—	0,001	—	0,07
0,214	0,118	—	—	0	< 0,1	—	—	0,002	—	0,10
0,164	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,228	0,136	—	—	0	0,12	—	—	0,001	—	0,14
0,214	0,121	—	—	0	0,17	—	—	0,001	—	0,03
0,222	0,131	—	—	0	0,16	—	—	0,001	—	0,07
0,206	0.123	—	—	0	0,16	—	—	0,001	—	0,14
0,230	0,141	—	—	0	0,18	—	—	0,001	—	0,10
0,178	0,113	—	—	0	0,10	—	—	0,002	—	0.07
0,204	0,132	—	—	0	0,10	—	—	0,003	—	0,07
0,204	—	—	—	—	—	—	—	0,005	—	—
0,218	0,111	—	—	0	0,20	—	—	0,005	—	0,07
0,256	0,148	—	—	0	0,18	—	—	0,005	—	0,14
0,256	0,143	—	—	0	0,14	—	—	0,003	—	0,07
0,196	0,128	—	—	0,008	0,19	—	—	—	—	—
0,248	0,153	0,088	0,352	0	0,14	—	0,038	—	—	—
										Jahrgang 1893.
0,144	0,079	0,029	0,116	0,047	< 0,1	0,460	0,014*	0,005	7,6	+ 0,07
0,150*	0,074*	—	—	0,089*	"	—	—	0,003	—	+ 0,20
0,136*	0,056*	—	—	0,059*	"	—	—	0,002	—	+ 0,14
0,216*	0,040*	0,009	0,036	0,121*	"	0,489	0,023	0,003	7,2	+ 0,03
0,144	0,051	—	—	0,031	"	—	—	0,002	—	+ 0,10
0,206	0,094	—	—	0	"	—	—	0,005	—	+ 0,10
0,174	0,074	0,025	0,100	0,045	"	0,477*	0,023	0,005	7,1*	+ 0,07
0,182	0,079	—	—	0,041	"	—	—	0,001	—	+ 0,14
0,168*	0,079*	—	—	0,069*	"	—	—	0,001	—	+ 0,17
0,146*	0,066*	0,025	0,100	0,082*	"	0,531*	0,019	0,001	6,7*	+ 0,07

Weinbaubezirk:

(Prof.

Weissweine.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Bodenart	Traubensorte	Spec. Gewicht	In 100 cc		
					Alkohol	Extract	Freie Säure
11	Colmar	schwerer Grundbod.	Gutedel u. Elbling	0,9938	7,29	1,554	0,47
12	Winzenheim	—	—	—	7,81	1,748	0,48
13	Türkheim	leichter Boden	—	0,9925	8,29	1,670	0,48
14	Ammerschweier	Lehm u. Kalkboden	Gemischter Satz	0,9929	8,39	1,676	0,50
15	Bebelnheim	Kalkboden	Ortlieber u. Gutedel	0,9932	8,18	1,696	0,49
16	Reichenweier	schwerer Boden mit Sand und Lehm	Gutedel	0,9938	7,79	1,888	0,51
17	Rappoltsweiler [1])	—	—	0,9946	7,66	1,988	0,51
18	St. Pilt	Lehmboden	Sylv., Gutedel, Elbl.	0,9933	8,41	1,844	0,47
19	Scherweiler	Kies u. Sandboden	Elbl., Ortlieb., Riesl.	0,9955	7,22	1,932	0,60
20	Weiler b. Schlettstadt	Schieferboden	Sylvaner u. Elbling	0,9962	6,23	1,688	0,60
21	Goxweiler	halbschwer. Lehmb.	Elbling	0,9969	5,57	1,636	0,56
22	Oberehnheim	leichter Lehmboden	Ortlieber u. Sylvan.	0,9944	7,12	1,630	0,62
23	Wolxheim	Kalksteinboden	Traminer	0,9947	7,46	1,894	0,56
24	„	stark., schwer. Bod.	Riesl. u. Muskateller	0,9954	8,07	2,282	0,75
25	Weissenburg	Kalk u. Lehmboden	Sylv., Gutedel, Riesl.	0,9972	6,75	2,080	0,81
26	Sierck	leichter Boden	Elbling	0,9960	6,74	2,010	0,70

Rothweine.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Bodenart	Traubensorte	Spec. Gewicht	Alkohol	Extract	Freie Säure
1	Reichenweier	Sand u. Lehmboden	Burg., St. Laurent	0,9954	7,91	2,150	0,44
2	St. Pilt	Granitboden	Burgunder	0,9947	9,04	2,486	0,5[illegible]
3	Oberehnheim	schwerer Lehmbod.	Portug., St. Laurent u. Burgunder	0,9952	7,06	1,802	0,56
4	Weissenburg	„	Burgunder	0,9959	7,39	2,210	0,46
5	Vic	schwerer Lehmbod. mit Sand	Gamay	0,9968	6,41	1,876	0,5[illegible]
6	Marsal	leichter Boden	Gemischter Satz	0,9957	8,07	2,166	0,54
7	Ars	Kalksteinboden	Gemischter Satz, meistens Burgunder	0,9970	7,15	2,406	0,57
8	„	—	—	0,9958	7,81	2,226	0,57
9	Vaux	—	—	0,9959	8,38	2,370	0,44
10	Scy [2])	Kalkboden	Gemischter Satz	0,9942	7,76	1,828	0,50

* Die mit Sternchen versehenen Werthe sind durch Doppelbestimmungen festgelegt.

[1]) Enthielt 0,0006 *g* freie SO_2 und 0,0043 *g* gebundene SO_2 in 100 *cc* Wein.

[2]) Enthielt 0,053 *g* SO_3 in 100 *cc* Wein.

...ss-Lothringen.
...h.)

Jahrgang 1893.

...n sind enthalten Gramme										
Mineralstoffe	Alkalinität der Asche als K_2O berechnet: Gesammt-	Wasser-lösliche	Weinstein	Freie Weinsäure	Zucker	Glycerin	Phosphorsäure P_2O_5	Gerbstoff	Alkohol : Glycerin wie 100 :	Polarisation 200 *mm* Grade Wild
0,150	0,074	—	—	0,024	< 0,1	—	—	0,005	—	+0,10
0,202	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,164	0,071	0,027	0,108	0	< 0,1	0,441*	0,018	0,002	5,3*	+0,07
0,206	0,075	—	—	0	„	—	—	0,002	—	+0,10
0,172*	0,045*	—	—	0,104*	„	—	—	0,002	—	0
0,168	0,073	0,032	0,128	0,009	0,1	0,565	0,017	0,002	7,3	+0,10
0,176	0,091	—	—	0	0,15	—	—	0,005	—	+0,17
0,204	0,081	—	—	0	< 0,1	—	—	0,002	—	+0,07
0,198	0,071	0,026	0,104	0,046	0,18	0,694	0,036	0,004	9,6	+0,17
0,176	0,079	—	—	0,033	0,12	—	—	0,004	—	+0,27
0,210	0,079	—	—	0,017	0,15	—	—	0,006	—	+0,24
0,160*	0,069*	—	—	0,105*	< 0,1	—	—	0,002	—	+0,10
0,174	0,066	0,033	0,132	0,079	0,12	0,500*	0,009	0,002	6,7*	+0,27
0,186*	0,071*	—	—	0,102*	0,17	—	—	0,002	—	+0,34
0,192*	0,074*	—	—	0,121*	0,10	0,432*	0,031	0,005	6,4*	+0,24
0,182	0,079	0,014	0,056	0,065	< 0,1	0,740	0,029	0,002	11,0	+0,17

Jahrgang 1893.

Mineralstoffe	Alkalinität Gesammt-	Wasser-lösliche	Weinstein	Freie Weinsäure	Zucker	Glycerin	Phosphorsäure P_2O_5	Gerbstoff	Alkohol : Glycerin wie 100 :	Polarisation 200 *mm* Grade Wild
0,198	0,086	—	—	0	0,10	—	—	0,02	—	+0,14
0,290	0,089	0,049	0,143	0	0,15	0,634	0,051	0,04	7,0	+0,07
0,192	0,076	0,033	0,132	0	0,12	0,430*	0,036	0,01	6,0*	+0,17
0,236	0,089	—	—	0	0,12	—	—	0,02	—	+0,07
0,240	0,101	0,043	0,172	0	0,12	0,566	0,026	0,05	8,8	+0,17
0,220	0,096	—	—	0	0,19	—	—	0,1	—	+0,24
0,246	0,089	—	—	0	0,12	—	—	0,05	—	+0,14
0,224	0,079	—	—	0	0,15	—	—	0,08	—	+0,20
0,396	0,136	—	—	0	0,18	—	—	0,1	—	+0,24
0,228*	0,056*	0,011	0,044	0,058*	< 0,10	0,577	0,019	0,05	7,4	+0,17

Gesammtübersicht über

A.

	Weinbaubezirk	Zahl der untersuchten Proben	Specifisches Gewicht	Zucker (Invertzucker)	Extract
	Rheinhessen	69	1,046 —1,089	9,2—18,38	12,08—22,24
	Bergstrasse, Odenwald	61	1,0360—1,0775	6,81—16,72	9.54—21,24
Preussische Weinbaugebiete	Rhein- und Maingau	111	1,0486—1,1060	11,4—21,6	—
Preussische Weinbaugebiete	Mosel mit Nebenthälern	51	1,0391—1,0863	9,6—15,4	—
Preussische Weinbaugebiete	Rheinthal unter Rheingau	7	1,0683—1,0883	14,4—19,9	—
Preussische Weinbaugebiete	Nahe	4	1,0624—1,0782	—	—
Preussische Weinbaugebiete	Saale und Oder	3	1,0620—1,0709	12,4—15,4	—
Preussische Weinbaugebiete	Rothweinmoste	13	1,0558—1,0949	13,2—23,0	—
	Rheinpfalz	148	1,0419—1,1029	7,57—23,47	11,00—27,15
	Baden	48	1,0262—1,1029	5,13—20,6	—
	Lindau	8	1,0419—1,0623	—	—
	Württemberg (**Abel**)	36	1,0405—1,0835	7,67—18,54	—
	Unterfranken (**Medicus**)	11	1,0597—1,0897	11,35—19,15	15,89—23,79
	Unterfranken (**Omeis**)	40	1,0364—1,0770	6,36—16,2	9,55—20,25
	Elsass-Lothringen	44	1,0481—1,0901 [1]) Mittel 1,0691	9,77—20,70 [1]) Mittel 14,92	2,4—4,2 Mittel 3,3

[1]) No. 17 und 36 der untersuchten Moste wurden bei den Grenzwerthen des specifischen bei weitem nicht ausgereift waren, No. 17 mit dem berechneten specifischen Gewicht von 1,0971,

den Jahrgang 1894.

Moste.

Gramme in 100 Cubikcentimetern						
Nicht-zucker	Freie Säure	Gesammt-Weinsäure	Aepfel-säure	Freie Wein-säure	Mineral-bestandtheile	Phosphor-säure
2,2—5,9	7,2—16,6	0,39—0,72	—	—	0,296—0,78	—
,72—4,52	0,9750—1,5600	—	—	—	0,2760—0,5060	0,0284—0,0691
—	0,88—1,52	—	—	—	0,222—0,315	—
—	0,93—1,63	—	—	—	0,243—0,367	—
—	0,80—1,18	—	—	—	0,259—0,302	—
—	1,02—1,31	—	—	—	—	—
—	0,92—1,29	—	—	—	—	—
—	0,60—1,08	—	—	—	—	—
—	0,74—1,78	—	—	—	0,240—0,454	—
—	0,65—1,55	—	—	—	—	—
—	0,92—1,59	—	—	—	—	—
—	1,080—1,715	—	—	—	0,161—0,360	0,027—0,076
,23—4,64	0,88—1,31	0,38—0,59	0,61—0,91	0	0,284—0,469	0,0325—0,0803
—	0,830—1,894	—	—	—	0,220—0,381	—
—	0,48—1,57 Mittel 1,06	0,255—0,766 Mittel 0,460	—	0—0,15 Mittel 0,015	0,228—0,408	0,021—0,060

ewichtes und des Zuckers nicht angegeben. No. 36 weil die Beeren infolge der Peronospora eil er schon allzuweit angegohren war.

Gesammtübersicht über

B.

Weinbaubezirk	Zahl der untersuchten Proben	Specifisches Gewicht	Alkohol %	Auf 100 Alkohol Glycerin	Extract %	Mineralstoffe %
Rheinhessen	11	0,9950—0,9992	5,2—8,07	7,4—11,2	1,86—2,49	0,16—0,26
Bergstrasse.Odenwald, Oberhessen	46	0,9914—1,0079	4,37—10,62	6,50—12,36	1,630—2,745	0,140—0,330
Preussen (Weissweine): Mosel- u. Nebenthäler	36	0,9958—1,0032	4,56—8,50	6,60—11,42	1,78—3,28	0,116—0,223
Preussen (Weissweine): Rhein- und Maingau	14	0,9975—1,0011	5,70—8,54	9,2—11,4	2,26—3,35	0,161—0,268
Preussen (Weissweine): Rheinthal, unter Rheingau	4	0,9979—0,9989	6,60—7,33	6,88—9,85	2,40—2,86	0,136—0,187
Preussen (Weissweine): Nahethal	3	0,9983—0,9988	6,11—6,20	9,35—10,02	2,28—2,43	0,146—0,185
Preussen (Weissweine): Saale und Oder	7	0,9964—1,0025	4,92—7,22	7,06—13,61	2,09—2,67	0,187—0,239
Preussen (Rothweine)	8	0,9944—1,0048	4,80—10,48	7,06—8,41	2,16—2,94	0,164—0,27
Rheinpfalz	30	0,9925—1,0026	5,12—9,70	5,3—14,0	1,91—4,79	0,150—0,322
Baden	92	0,9927—1,0065	2,1—9,63	7,0—12,2	1,359—3,69	0,141—0,391
Unterfranken (Medicus)	14	0,9932—1,0012	5,70 - 9,20	7,6—11,7	2,15—4,00	0,182—0,243
Unterfranken (Omeis)	69	0,9968—1,0060	3,29—7,60	8,21—12,96	1,654—3,018	0,139—0,246
Elsass-Lothringen: Weiss	15	—	4,95—10,32 Mittel 6,14	—	W. 1,594 - 2,450 Mittel 2,140	0,164—0,256 Mittel 0,219
Elsass-Lothringen: Roth	2				R. 2,384 - 2,570 Mittel 2,477	

den Jahrgang 1894.

Weine.

Auf 100 Extract Mineral-stoffe	Freie Säure %	Ausnahmen: Berechnet auf 100 Weine wurde beobachtet in Weinen											Bei den Weinen mit weniger als 0,4 Säure ist das Extract mindestens
		Extractrest (Extractrest — Säure) unter 1	Mehr als 10 Glycerin auf 100 Alkohol	Weine bei mehr als 0,5 Gesammtglycerin u. mehr als 10 Glycerin auf 100 Alkohol			Weniger als 0,14 Mineralstoffe	Auf 100 Extract Mineralstoffe				Weniger als 0,4 freie Säure	
				Weniger als 1,8 *g* Extract	Weniger als 1 glycerinfreies Extract	Mehr Glycerin als 2/3 des Extractes — nichtflüchtige Säure		Mehr als 12	Mehr als 11	Weniger als 9	Weniger als 8		
7,6—13,6	0,37—0,93	0	40	0	0	0	0	18	18	9	9	9	1,99
8,6—12,0	0,3600—1,0915	0	35,6	4,5	6,7	0	0	24,5	20,0	13,3	6,7	2,2	1,72
—	0,59—1,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,65—1,37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,76—1,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,65—0,79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,71—1,11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,52—1,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,45—1,18	0	16,7	—	—	—	0	—	—	—	—	0	—
5,5—13,2	0,37—1,32	7,6	22,8	1,08	0	0	0	4,35	7,5	15,2	13,05	1,08	2,53
5,9—10,7	0,54—0,945	0	35,7	0	0	0	0	0	0	85,7	78,5	0	—
5,8—11,7	0,532—1,696	1,6	51,8	0	0	0	1,4	0	1,4	57,9	30,4	0	—
8,0—12,8 Mittel 10,1	0,56—1,14 Mittel 0,85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Bemerkungen zu den Weinen älterer Jahrgänge (meist 1893er).

A. Unterfranken (Dr. Omeis).

Specifisches Gewicht	0,9931	bis	0,9982
Alkohol	5,20 %	«	9,42 %
Extract	1,844 «	«	2,730 «
Gesammtsäure	0,442 «	«	0,823 «
Mineralstoffe	0,1414 «	«	0,268 «
Phosphorsäure	0,019 «	«	0,038 «
Schwefelige Säure	0,0043 «	«	0,0198 «

Auf 100 Extract kommen Mineralstoffe: 6,5 bis 10,51.

Extractrest nach Abzug der Gesammtsäure: 1,16 bis 2,198.

Extractrest nach Abzug der nichtflüchtigen Säure: 1,21 bis 2,27.

Salpetersäure: In keiner Probe.

B. Elsass-Lothringen (Prof. Barth).

Weissweine 1893.

Die 26 untersuchten Proben ergaben folgende Werthe:

	höchster	niedrigster	Mittel
Alkohol *g* in 100 *cc*	8,41	6,10	7,22
Extract	2,282	1,516	1,787
Mineralstoffe	0,216	0,136	0,176
Auf 100 Extract kommen Mineralstoffe .	12,8	8,0	9,9
Freie Säure	0,81	0,47	0,57
Extractrest nach Abzug der freien Säure	1,53	1,01	1,22
Auf 100 Alkohol kommt Glycerin (10 Prob.)	11,0	5,3	7,49

Rothweine 1893.

Die 10 untersuchten Proben ergaben folgende Werthe:

	höchster	niedrigster	Mittel
Alkohol *g* in 100 *cc*	9,04	6,41	7,70
Extract	2,486	1,802	2,152
Mineralstoffe	0,396	0,192	0,247
Auf 100 Extract kommen Mineralstoffe .	16,7	9,2	11,5
Freie Säure	0,57	0,44	0,51
Extractrest nach Abzug der freien Säure	1,96	1,24	1,64
Auf 100 Alkohol kommt Glycerin (4 Proben)	8,8	6,0	7,3

Ueber Natriumsulfarseniat.

Von

Le Roy W. McCay.[1])

1. Die Molecular-Formel.

Das Natriumsulfarseniat wurde von Berzelius[2]) entdeckt, welcher ihm die Formel $2(Na_3AsS_4) + 15H_2O$ zuschrieb. Berzelius fand

As_2S_5	38,5 %
Na_2S	28,6 «
H_2O	32,9 «
	100,0 %

Auch Rammelsberg[3]) untersuchte das Salz. Er stellte es dar, indem er eine Mischung von 1 Theil Schwefel, 1,5 Theilen Auripigment und 8 Theilen krystallisirter Soda kochte, die erhaltene Lösung zur Krystallisation brachte und die gewonnenen Krystalle durch Umkrystallisiren reinigte. Seine Analyse des Salzes ergab:

As_2S_5	37,32 %
Na_2S	28,52 «
H_2O	34,16 «
	100,00 %

Rammelsberg gibt an, die Analyse entspreche der Formel $2(Na_3AsS_4) + 15H_2O$.

Fresenius[4]) stellte das Salz nach folgender Methode dar. Eine 10 Theile Natron enthaltende Natronlauge wird mit Schwefelwasserstoff ganz gesättigt, eine gleiche Quantität Natronlauge zugefügt und dann werden in dieser Flüssigkeit 26 Theile Dreifach-Schwefelarsen und 7 Theile Schwefel unter Erwärmen aufgelöst. Man dampft nöthigenfalls ein, bis einige auf ein Uhrglas gebrachte Tropfen krystallisiren, filtrirt und lässt langsam erkalten. Die blassgelben Krystalle werden mit etwas Wasser abgewaschen. Fresenius theilt keine Analyse mit, drückt aber ebenfalls die Zusammensetzung des Salzes durch die Formel $2(Na_3AsS_4) + 15H_2O$ aus.

---

1) In englischer Sprache eingesandt. Aus dem Englischen übersetzt von der Redaction.

2) Poggendorff's Annalen **7**, 14.

3) Poggendorff's Annalen **52**, 239.

4) Diese Zeitschrift **1**, 192.

Ich habe sehr häufig Gelegenheit gehabt grosse Mengen dieses Salzes darzustellen und mein Assistent, Herr Geo. A. Hulett, hat es einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Die zur Darstellung des Salzes angewandte Methode war die nachstehend angegebene. Arsensaures Natron ($Na_2HAsO_4 + 12H_2O$) wurde in wenig Wasser gelöst und mit reinem Aetznatron deutlich alkalisch gemacht. Die Lösung wurde in eine Flasche gebracht, diese bis fast zum Halse mit kaltem, frisch ausgekochtem Wasser gefüllt und 6 Stunden lang ein rascher Strom von Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Die Flasche wurde dann fest verstopft und eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Nach vollständiger Abkühlung wurde der Inhalt in absoluten Alkohol gegossen. Die erhaltenen Krystalle wurden mit absolutem Alkohol gründlich gewaschen und auf Filtrirpapier an freier Luft getrocknet. Sie waren fast weiss mit einem Stich in's Graue und lösten sich sehr leicht in Wasser.

Das Arsenpentasulfid wurde bestimmt, indem man es aus einer Auflösung des Salzes in Wasser mittelst Salzsäure fällte, in einem Gooch'schen Tiegel auf Asbest sammelte, mit Wasser und absolutem Alkohol auswusch, bei 110^0 trocknete und wog. Das im Filtrate enthaltene Chlornatrium wurde gewogen und daraus die entsprechende Menge Schwefelnatrium berechnet. Das Wasser wurde auf indirectem und directem Wege bestimmt, — indirect indem man eine gewogene Menge des Salzes 23 Tage lang in einem Vacuum (730 *mm* Quecksilber) über concentrirter Schwefelsäure trocknete, direct indem man eine geeignete Menge des Salzes auf einem halbcylindrischen, in ein Glasrohr eingeschobenen Stück Platinblech in einem langsamen Strom reinen trockenen Stickgases erhitzte und das Wasser in einem leichten Chlorcalciumrohr auffing. Das Glasrohr, in welchem das Salz erhitzt wurde, ging durch zwei in ein gewöhnliches kupfernes Luftbad geschnittene Löcher hindurch, so dass jedes Ende etwa 15 *cm* aus dem Luftbad herausragte. Das Platinblech befand sich in der Mitte des Rohres, also auch in der Mitte des Luftbades. Das Thermometer wurde so weit eingesenkt, dass sich die Kugel desselben auf gleicher Höhe mit der in dem Platinblech enthaltenen Substanz befand.

Auf die Bestimmung des Wassers wurde grosse Sorgfalt verwandt, weil man nur aus einer genauen Feststellung dieses Bestandtheiles maassgebende Schlussfolgerungen darüber ableiten kann, ob die Zusammensetzung des Salzes durch die Formel $Na_3AsS_4 + 8H_2O$ oder durch die

Formel $2(Na_3AsS_4) + 15H_2O$ ausgedrückt wird. Nachstehend theile ich die Analysenresultate mit:

I. Angewandt zur Bestimmung des Arsenpentasulfids und des Schwefelnatriums 0,5110 *g* des Salzes, zur (indirecten) Bestimmung des Wassers 1,2105 *g*.

Gefunden:

As_2S_5	37,29 %
Na_2S	28,12 «
H_2O	34,48 «
	99,89 %

II. Angewandt zur Bestimmung des Arsenpentasulfids und des Schwefelnatriums 0,5027 *g* des Salzes, zur (directen) Wasserbestimmung 0,6937 *g*.

Gefunden:

As_2S_5	37,36 %
Na_2S	28,13 «
H_2O	34,46 «
	99,95 %

III. Angewandt zur Bestimmung des Arsenpentasulfids und des Schwefelnatriums 0,5000 *g* des Salzes, zur (directen) Wasserbestimmung 0,8437 *g*.

Gefunden:

As_2S_5	37,20 %
Na_2S	28,20 «
H_2O	34,75 «
	100,15 %

Mittel der drei Analysen:

As_2S_5	37,28 %
Na_2S	28,15 «
H_2O	34,56 «
	99,99 %

Berechnet:

Für $Na_3AsS_4 + 8H_2O$		Für $2(Na_3AsS_4) + 15H_2O$	
As_2S_5 . . .	37,26 %	As_2S_5 . . .	38,08 %
Na_2S . . .	28,12 «	Na_2S . . .	28,75 «
H_2O . . .	34,62 «	H_2O . . .	33,17 «
	100,00 %		100,00 %

Hieraus ergibt sich, dass die dem Salz von Berzelius gegebene, von Rammelsberg befürwortete und von Fresenius angenommene Formel unrichtig ist. Jedenfalls enthält das nach der oben beschriebenen Methode dargestellte Salz 8 Molecüle Wasser[1]).

2. Existirt die Orthosulfarsensäure?

In seiner klassischen Arbeit über die Sulfide des Arsens und ihre Verbindungen[2]) gibt C. F. Nilson an, dass, wenn eine kalte verdünnte Lösung von Natriumsulfarseniat mit Salzsäure zersetzt wird, aller oder fast aller Schwefel, welchen das trockene Salz enthält, mit dem Arsenpentasulfid in dem Niederschlag verbunden bleibt, und dass es angesichts dieser Thatsache nicht zweifelhaft sein kann, dass eines der in Betracht kommenden Zersetzungsproducte das Sulfhydrat H_3AsS_4, die Orthosulfarsensäure, ist. Er gibt weiter an, dass das gefällte Sulfhydrat des Pentasulfids seinen Schwefelwasserstoff nur sehr schwierig verliert. Durch Trocknen des Niederschlages bei 80—90° konnte er den Schwefelwasserstoff nicht entfernen, nur durch andauerndes Kochen der Lösung, in welcher der Niederschlag durch Salzsäure erzeugt worden und in welcher also das Pentasulfid suspendirt war, gelang es ihm, den Schwefelwasserstoff auszutreiben. Das so erhaltene Pentasulfid war jedoch seinen Angaben zu Folge hydratisch — $As_2S_5 + H_2O$ — und zur Entfernung des Wassers unter Vermeidung von Oxydation fand er es für nöthig, bei 90—95° im Luftbad zu trocknen.

Ich habe mich vergeblich bemüht nach den Angaben Nilsons freie Sulfarsensäure darzustellen. Der auf Zusatz einer Mineralsäure zu einer verdünnten Lösung von Natriumsulfarseniat ausfallende Niederschlag, wie ich ihn erhalten habe, ist gewiss kein Sulfhydrat. Er enthält nur Spuren von Schwefelwasserstoff und diese lassen sich leicht entfernen. Der Niederschlag ist voluminös und enthält viel Wasser, aber dies entweicht vollständig, wenn man ihn im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure stehen lässt oder bei 100—110° im Luftbad trocknet.

---

[1]) Die Fehler, welche entstehen, wenn man dem Salz die Formel $2(Na_3AsS_4) + 15H_2O$ statt $Na_3AsS_4 + 8H_2O$ zuschreibt, sind praktisch von keiner Bedeutung, wenn es sich um kleine Substanzmengen handelt. Vergleiche meine Abhandlung über die Trennung der Sulfarsensäure von der Sulfooxyarsensäure. diese Zeitschrift **31**, 372.

[2]) Journal f. prakt. Chemie [N. F.] **14**, 149—154, **19**, 170.

Versuche.

I. 0,5027 *g* $Na_3AsS_4 + 8H_2O$ wurden in etwa 100 *cc* Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser und einigemal mit Alkohol ausgewaschen und 18 Stunden lang im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen. Er wog 0,1879 *g* = 37,36 % As_2S_5. Die Theorie verlangt 37,26 %. Nach weiterem $1^3/_4$ stündigem Trocknen bei 107° im Luftbad blieb das Gewicht fast völlig constant, es betrug 0,1878 *g* gegen 0,1879 *g*.

II. 0,5139 *g* $Na_3AsS_4 + 8H_2O$ wurden in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Der Niederschlag wurde wie in Versuch I gewaschen, zuerst 24 Stunden lang im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure und dann $1^3/_4$ Stunden lang bei 107° im Luftbad getrocknet. Er wog zuerst 0,1922 *g*, dann 0,1920 *g* = 37,40 % As_2S_5. Die Theorie verlangt 37,26 %.

Diese beiden Versuche beweisen, dass das in beschriebener Weise gefällte Pentasulfid durch Stehen im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure vollständig entwässert wird.

Mit Bleiacetat getränkte über dem Niederschlag aufgehängte Papierstücke blieben unverändert.

III. 0,5105 *g* $Na_3AsS_4 + 8H_2O$ wurden in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Der Niederschlag wurde wie in Versuch I gewaschen und $1^1/_2$ Stunden im Luftbad bei 87° getrocknet. Gefunden 0,1904 *g* = 37,30 % As_2S_5. Die Theorie verlangt 37,26 %.

IV. 0,5004 *g* $Na_3AsS_4 + 8H_2O$ in gleicher Weise behandelt wie in Versuch III lieferten 0,1864 *g* = 37,25 % As_2S_5. Die Theorie verlangt 37,26 %.

Die Versuche III und IV zeigen, dass das Pentasulfid sein Wasser schon unter 100° verliert.

V. 0,4563 *g* $Na_3AsS_4 + 8H_2O$ wurden in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wurde durch einen Wasserstoffstrom in eine alkalische Lösung von Bleinitrat getrieben. Das erhaltene Schwefelblei wurde abfiltrirt, oxydirt und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Gefunden 0,3748 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0,0547 *g* H_2S = 11,98 %. Die Theorie verlangt 12,26 %.

Das Filtrat vom Arsenpentasulfid gab keine Schwefelwasserstoffreaction.

VI. 0,5264 *g* $Na_3AsS_4 + 8H_2O$ wurden in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wurde in der

in Versuch V beschriebenen Weise bestimmt. Gefunden 0,4334 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0,0633 *g* H_2S = 12,02 % H_2S. Die Theorie verlangt 12,26 %.

Das Arsenpentasulfid wurde abfiltrirt und in einem Stickstoffstrom auf 110° erhitzt. Den entweichenden Gasstrom liess man durch eine alkalische Lösung von Bleinitrat streichen. Die Lösung blieb jedoch fast ganz farblos, es trat nur eine ganz schwache Bräunung auf.

Die obigen Versuche zeigen, dass wenn eine Lösung von Natriumsulfarseniat mit Salzsäure behandelt wird, die Zersetzung nicht nach der von Nilson angegebenen Gleichung

$$2\,Na_3AsS_4 + 6\,HCl = 6\,NaCl + 2\,H_3AsS_4$$

verläuft, sondern genau nach der Gleichung

$$2\,Na_3AsS_4 + 6\,HCl = 6\,NaCl + As_2S_5 + 3\,H_2S,$$

mit einem Wort, dass keine Beweise für die Existenz freier Orthosulfarsensäure vorhanden sind.

Ein sorgfältiges Studium der Abhandlungen von Berzelius und Nilson über die Schwefelverbindungen des Arsens hat mich überzeugt, dass die meisten von denselben bei ihren Arbeiten beobachteten Unregelmässigkeiten durch die Gegenwart von Sulfoxyverbindungen in ihren Lösungen verursacht wurden. Die Rolle, welche die Orthomonosulfotrioxyarsensäure in Verbindung mit der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf mit Salzsäure und Schwefelsäure angesäuerte Lösungen von Arseniaten spielt, habe ich bereits dargelegt[1]) und ich hoffe bald nähere Mittheilungen über die Bildung von Sulfoxysalzen bei der Auflösung von Arsenpentasulfid in kaustischen Alkalien machen zu können.

Zum Schlusse möchte ich meinem Assistenten Herrn Geo. A. Hulett für die Sorgfalt danken, welche er dem analytischen Theil dieser Arbeit gewidmet hat.

Princeton, N.-J., U. S. A.

---

[1]) Chemiker-Zeitung **15**, 476; vergleiche auch diese Zeitschrift **31**, 372.

Zur Bestimmung des Nicotins und des Ammoniaks im Tabak.

Von

Dr. **Richard Kissling.**

Die kürzlich von Vedrödi in dieser Zeitschrift **34**, 413 veröffentlichte Methode zur »Bestimmung des Ammoniaks neben Nicotin im Tabak« gibt mir zu folgenden Bemerkungen Anlass.

Vedrödi hat meine Methode der Nicotinbestimmung[1]) in mehrfacher Hinsicht modificirt, aber, wie leicht nachzuweisen sein wird. nicht verbessert. Zunächst hat er als Extractionsmittel statt des Aethyläthers Petroleumäther verwendet. Bekanntlich ist der Petroleumäther ein Gemisch zahlreicher Kohlenwasserstoffe von sehr verschiedenen Siedepunkten. Der gewöhnliche Petroleumäther des Handels enthält stets mehrere Procente an über 100^{0} siedenden Antheilen, aber auch das für wissenschaftliche Zwecke durch wiederholte Fractionirung gereinigte Product enthält immer beträchtliche Mengen von oberhalb 60^{0} siedenden Kohlenwasserstoffen. Es leuchtet ohne Weiteres ein, dass die Gefahr, beim Abdestilliren des Aethers aus einer ätherischen Nicotinlösung Nicotinverluste zu erleiden, bei Anwendung des Petroleumäthers wesentlich grösser ist, als wenn man mit dem bei 35^{0} siedenden Aethyläther arbeitet. Dieser Theil der Modification Vedrödi's ist also jedenfalls vom Uebel.

Ferner wird behauptet, dass bei dem Uebertreiben des Nicotins im Wasserdampfstrome Alkali mit übergerissen werde. Ob das der Fall ist, kommt natürlich in erster Linie auf die Art der Ausführung an. Bei meinen seiner Zeit ausführlich beschriebenen Versuchen hat eine solche Fehlerquelle jedenfalls nicht bestanden, das glaube ich einwandfrei bewiesen zu haben. Wird doch, laut Vorschrift, so lange destillirt, bis das Destillat keine alkalische Reaction mehr zeigt.

Um der — bei meinem Verfahren nicht bestehenden — Gefahr zu entgehen, »mischt« Vedrödi die ätherische Nicotinlösung mit 100 *cc* Wasser. Auf welche Weise — so muss man fragen — will er dann das etwa in den Aetherauszug übergehende Ammoniak vom Nicotin trennen? Auch hier hat, wie mir scheint, nur eine mutatio in pejus stattgefunden.

---

[1]) Diese Zeitschrift **21**, 76.

Als ganz verfehlt aber muss das von Vedrödi angegebene Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks im Tabak bezeichnet werden. Die Vorschrift lautet: »20 *g* Tabakpulver bringt man in den Destillirkolben . . . ., giesst hierzu 10 *cc* alkoholische Natronlösung und 100 *cc* destillirtes Wasser, destillirt — nach dem Mischen der Flüssigkeiten mit dem Pulver — bis zur Trockne(?) und treibt das allenfalls noch in der Luft des Kolbens und im Kühler befindliche Nicotin und Ammoniak mit dem Dampfstrome in die Vorlage. Das Destillat wird mit Schwefelsäure von bekanntem Gehalt titrirt.« Und dabei hat Vedrödi in seiner ersten Abhandlung [1]) ausdrücklich gesagt: »Die Bildung des Ammoniaks aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der organischen Stoffe des Tabaks unter Einwirkung der Natronlauge und bei Benutzung des Wasserdampfstromes [2]) ist jedenfalls eine sehr beachtenswerthe Erscheinung.« Und jetzt wird diese allbekannte Zersetzung der Amidokörper durch Alkalien wieder völlig ausser Acht gelassen! Das ist nicht zu verstehen. Die Art, wie Vedrödi dieses sein Verfahren geprüft hat, besitzt keinen Werth, denn es wurde ein von Nicotin und Ammon, demnach jedenfalls auch von Ammon liefernden Amidokörpern befreites Tabakpulver mit einer bekannte Mengen Ammoniumchlorid und Nicotin enthaltenden Lösung imprägnirt und nun in der oben geschilderten Weise behandelt. Da müssen die Zahlen natürlich stimmen.

So einfach, wie sich Vedrödi die Sache denkt, ist die Ammoniakbestimmung im Tabak keineswegs. In meiner vor einigen Jahren veröffentlichten »Tabakkunde« [3]) habe ich ein Verfahren zur Ermittelung der verschiedenen im Tabak enthaltenen Stickstoffverbindungen, also in erster Linie des Nicotins, Ammoniaks, der Amidokörper und des Eiweisses, angegeben. Die Ausführung desselben gestaltet sich folgendermaassen: Zunächst wird in bekannter Weise der Nicotingehalt bestimmt. Ein anderer Theil der Tabakprobe dient zur Bestimmung des Amidostickstoffs. Man stellt sich durch Kochen von 10 *g* Tabakpulver mit 100 *cc* 40 procentigen Alkohols am Rückflusskühler einen Auszug her, filtrirt nach dem Erkalten und befreit einen möglichst grossen aliquoten Theil

---

[1]) Diese Zeitschrift **32**, 277.

[2]) Der Wasserdampfstrom, ein die Concentration der Natronlauge hemmendes Agens, kann auf die Zersetzung der Amidokörper doch höchstens mässigend einwirken.

[3]) „Der Tabak im Lichte der neuesten naturwissenschaftlichen Forschungen". Berlin 1893. Verlag von Paul Parey.

des Filtrats vom Alkohol. Der Rückstand wird mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, verdünnt und dann zur Ausfällung der Eiweissstoffe, der Peptone, des Nicotins und des etwa vorhandenen Ammoniaks mit möglichst wenig Phosphorwolframsäure versetzt. Von der auf 100 *cc* verdünnten Flüssigkeit filtrirt man abermals 75 *cc* ab, dampft dieselben unter Zusatz von etwas Chlorbaryum im Hoffmeister'schen Schälchen ein und bestimmt den Stickstoff nach bekannter Methode. Ein dritter Theil (20 *g*) der Tabakprobe wird mit etwa 350 *g* schwefelsäurehaltigem Wasser in der Wärme behandelt; man verdünnt dann mit so viel Wasser, dass das Gewicht der gesammten Flüssigkeit, also einschliesslich der im angewandten Tabak enthaltenen Feuchtigkeit, 400 *g* beträgt, filtrirt davon 200 *g* ab und versetzt zur Fällung der Eiweisskörper und anderer organischer Stoffe mit Quecksilberchlorid. Man filtrirt davon wiederum einen möglichst grossen aliquoten Theil ab, entfernt das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff und führt die Amide durch einstündiges Kochen des saueren Filtrates vom Schwefelquecksilber in Ammoniak und Amidosäuren über. Nach Zusatz von Alkali werden dann Nicotin und Ammoniak durch Destillation im Wasserdampfstrome ausgetrieben, wobei das Ueberdestillirende in titrirte Schwefelsäure geleitet wird. Nach Rücktitrirung der Säure hat man nun alle Daten zur Berechnung der ursprünglich im Tabak enthaltenen Mengen von Nicotin, Ammoniak und Amiden, wobei die Hälfte des ermittelten Amidostickstoffs in Rechnung gestellt wird. Der dann noch verbleibende Restbetrag vom gesammten Stickstoffgehalt des Tabaks würde auf Eiweiss umzurechnen sein.

Zum Schluss erübrigt noch, auf die mannigfachen Irrungen aufmerksam zu machen, welchen Vedrödi bei der Berechnung seiner analytischen Daten ausgesetzt gewesen ist. Die $^1/_3$ Normal-Schwefelsäure, mit welcher er gearbeitet hat, enthält nach seiner Angabe (10,2 *cc* entsprechen 0,3638 *g* Ammoniumchlorid) im Liter 32,61 *g* Monohydrat (H_2SO_4); 1 *cc* dieser Säure sättigt also 0,01132 *g* Ammoniak (NH_3) und 0,1078 *g* Nicotin ($C_{10}H_{14}N_2$). Vedrödi hat nun erstens nicht daran gedacht, oder es ist ihm unbekannt geblieben, dass ein Molecül Nicotin der Schwefelsäure gegenüber das gleiche Sättigungsvermögen besitzt wie ein Molecül Ammoniak. Bezüglich der Salzsäure liegt die Sache bekanntlich anders. Infolge dieses Irrthums sind die in Vedrödi's Tabellen angegebenen Gewichtsmengen sämmtlich um etwa die Hälfte zu klein. Aber nicht nur dies, sie stimmen nicht einmal unter ein-

ander überein. Aus den Zahlen der betreffenden beiden Tabellen berechnen sich zum Beispiel folgende Werthe: 1 *cc* $^1/_5$ Normal-Schwefelsäure entspricht a) 0,0576 *g*, b) 0,0590 *g*, c) 0,0566 *g*, d) 0,0606 *g*, e) 0,0623 *g* Nicotin. Was soll man — ganz abgesehen von eigenartigen Flüchtigkeitsfehlern, zum Beispiel 0,159 statt 0,321 — mit solch' einem Zahlenwirrwarr anfangen?

Bestimmung von Anilin in Gegenwart kleiner Mengen Toluidin und Bestimmung von Toluidin in Gegenwart kleiner Mengen Anilin.

Von

P. Dobriner und **Wilh. Schranz.**

(Mittheilung aus dem analytischen Laboratorium der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co.)

Vor einiger Zeit hat H. Reinhardt[1]) eine Methode empfohlen zur Bestimmung von Anilin in seinen Gemischen mit Toluidinen. Es war damit endlich eine Basis gegeben zur Untersuchung und Werthbestimmung dieser höchst wichtigen Producte, der sogenannten Anilinöle.

Die Methode beruht darauf, dass bei der Einwirkung von nascirendem Brom Anilin in ein Tribromderivat und die Toluidine in Dibromderivate übergeführt werden.

Die Titerstellung der Bromlauge findet auf reines Anilin statt und ergibt sich alsdann der Titer für die Toluidine durch Multiplication mit $\frac{160,5}{93}$ (cf. weiter unten).

Enthält das Anilinöl nur ein Gemenge von Anilin und den beiden Toluidinen und ist es vollkommen wasserfrei, so ergibt eine directe Titration sowohl den Gehalt an Anilin, als auch an beiden Toluidinen[2]) zusammen.

Die Berechnung des Anilingehaltes erfolgt nach der Gleichung

$$x = 2,3777\ vt - 1,3777\ a$$

in welcher bedeutet:

---

[1]) Chemiker-Zeitung **17**, 413. Vergl. auch diese Zeitschrift **33**, 89.

[2]) Auf die Gegenwart von Metatoluidin ist nicht Rücksicht zu nehmen, da dieses kaum oder nur in Spuren in den Anilinölen vorkommt.

a = die angewandte Menge Anilinöl,
x = die darin vorhandene Menge Anilin,
t = den Titer der Bromlauge auf reines Anilin,
v = die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Bromlauge,

a — x ist alsdann die Menge der im Anilinöl verhandenen Toluidine.

Wir haben es nunmehr unternommen, die Methode daraufhin zu prüfen, ob sie auch dann brauchbar ist, wenn einer der beiden Componenten in nur geringer Menge vorhanden ist.

Die Untersuchung und Werthbestimmung des Blauöls, Ortho- und Paratoluidins geschieht bis jetzt durch Feststellung der physikalischen Constanten: Siede-, Schmelz-, Ertarrungspunkt, specifisches Gewicht, Löslichkeit etc. Alle diese Untersuchungen gestatten nur bei der penibelsten Ausführung einen Schluss auf die Reinheit der vorliegenden Producte. Eine genaue Bestimmung der vorhandenen Verunreinigungen wird dadurch nicht ermöglicht und war daher die Prüfung von Interesse, ob die Reinhardt'sche Methode für die genannten Zwecke genügend genau sei.

Wie aus den weiter unten angeführten Beleganalysen ersichtlich ist, gestattet die erwähnte Methode in der That den Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen Toluidin im Anilin. Bei der Berechnung der Analysenresultate lässt sich die oben angeführte Formel benutzen.

Dagegen erhält man bei dem von Reinhardt vorgeschriebenen Wege bei der Titration von Toluidin allein oder in seinen Gemischen mit geringen Mengen Anilin nicht ganz richtige Resultate. Unter Anwendung des Anilintiters findet man in reinem Toluidin einen Gehalt von Anilin und in Gemischen von Toluidin und geringen Mengen Anilin fällt der Gehalt an letzteren zu hoch aus. Benutzt man den aus dem Anilintiter berechneten Titer für Toluidin bei der Titration von reinem Toluidin, so ergibt sich ein um etwa 1 % zu hohes Resultat. Die Ursache dieser Erscheinung liegt vielleicht darin, dass einerseits bei der Berechnung des Toluidintiters aus dem des Anilins der hierbei gemachte Fehler sich verdoppelt, andererseits in einer weniger glatten Substitution bei den Toluidinen als bei der Titration von Anilin.

Die Substitution verläuft bei p-Toluidin anfangs langsam, und setzt man deshalb, um Verluste an Brom zu vermeiden, die Bromlauge weniger rasch zu; ist die Reaction einmal eingeleitet, so geht die Titration auch hier bis zu Ende glatt.

Bei der Titration beider Toluidine macht sich ferner eine Gelbfärbung der Substitutionsproducte bemerkbar, wahrscheinlich von einer geringen Oxydation herrührend.

Es wäre auch nicht ausgeschlossen, dass bei dieser Art der Bromirung sich geringe Mengen eines Monosubstitutionsproductes bilden, welche bei der Titration von reinem Toluidin, beziehungsweise bei Gegenwart geringer Mengen Anilin, schon in's Gewicht fallen. Sind dagegen in den Anilinölen beide Componenten in ziemlich gleicher Menge vorhanden, oder ist das Anilin vorwiegender Bestandtheil, so würde der durch die Bildung eines Monobromsubstitutionsproductes von Toluidin entstehende Fehler nicht in Betracht kommen. Wir sind noch damit beschäftigt, die genaue Ursache dieser oben erwähnten Erscheinung festzustellen.

Wir haben nun gefunden, dass sich jedoch die Reinhardt'sche Formel auch bei der Untersuchung von Toluidin allein oder in seinen Gemischen mit geringen Mengen Anilin genügend gut verwenden lässt, wenn man die Titerstellung der Bromlauge auf reines Toluidin vollzieht und umgekehrt durch Multiplication mit $\frac{93}{160,5}$ den Titer t für Anilin berechnet.

Im Allgemeinen wird es sich wohl empfehlen, die Titerstellung sowohl auf reines Anilin als auch auf reines Toluidin zu machen. Es seien t und T die entsprechenden Titer. Der Anilingehalt x würde sich alsdann aus der Gleichung

$$\frac{x}{t} + \frac{x - a}{T} = V \text{ ergeben.}$$

Selbstverständlich gestattet auch die Reinhardt'sche Methode die Untersuchung der Salze des Anilins und der Toluidine. Die Bestimmung hat auch in den wasserfreien, über Schwefelsäure getrockneten Substanzen zu geschehen. Wichtig ist insbesondere die Untersuchung des salzsauren Anilins, dem Anilinsalz des Handels.

Die von Reinhardt angeführte Formel geht alsdann über in folgende:

$$X = 2,5102\,VT - 1,5102\,A.$$

In dieser bedeutet:

A = die angewandte Menge Anilinsalz,

X = die darin vorhandene Menge salzsaures Anilin,

T = den Titer der Bromlauge auf reines salzsaures Anilin, auch aus dem Anilintiter t durch Multiplication mit $\frac{129,5}{93}$ zu erhalten,

V = die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Bromlauge.

Wir lassen nunmehr unsere Beleganalysen folgen.

Versuchsreihe A.

Bestimmung von Anilin in Gegenwart kleiner Mengen p-Toluidin.

19,6194 *g* reines Anilin wurden unter Vermittlung von Bromwasserstoffsäure zum Liter gelöst.

1,001 *g* reines p-Toluidin wurden in gleicher Weise zum Liter gelöst.

50 *cc* obiger Anilinlösung verbrauchten

1) 129,30 *cc*
2) 129,25 *cc* } Mittel = 129,28 *cc* Bromlauge.

Hieraus berechnet sich der Titer der Bromlauge für Anilin

t = 0,0075879 *g* Anilin.

Tabelle I.

No. des Versuchs	Angewandte Menge				Verbrauch an Bromlauge	Gefunden		In Procenten			
	Anilinlösung	Toluidinlösung	enthaltend			Anilin	Toluidin	Anilin		Toluidin	
			Anilin	Toluidin							
	cc	*cc*	*g*	*g*	*cc*	*g*	*g*	ber.	gef.	ber.	gef.
1	50	10	0,9810	0,0100	129,93	0,9789	0,0121	98,99	98,78	1,01	1,22
2	50	20	0,9810	0,0200	130,75	0,9799	0,0211	98,00	97,89	2,00	2,11
3	50	50	0,9810	0,0500	132,90	0,9773	0,0537	95,15	94,79	4,85	5,21
4	50	100	0,9810	0,1001	136,73	0,9774	0,1037	90,74	90,41	9,26	9,59

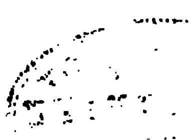
An dieser Stelle lassen wir aus dem von uns untersuchten grossen Material an Blauöl und Anilinsalz des Handels einige Analysen folgen.

Blauöl Nr. I 99,54 % Anilin und 0,46 % Toluidin,
» » II 98,93 » » » 1,07 » »
» » III 99,21 » » » 0,79 » »
» » IV 100,17 » » » — » »

Anilinsalz Nr. I 99,32 % salzsaures Anilin und 0,68 % salzsaures Toluidin.
» » II 99,05 » » » » 0,95 » » »
» » III 99,83 » » » » 0,17 » » »
» » IV 98,86 » » » » 1,14 » » »

Versuchsreihe B.

30 *g* reines p-Toluidin wurden mittelst Bromwasserstoffsäure zum Liter gelöst.



50 *cc* dieser Lösung verbrauchten 115,38 *cc* Bromlauge. Unter Benutzung der Reinhardt'schen Formel würde sich die Zusammensetzung des p-Toluidins zu

98,99 % Toluidin und
1,01 % Anilin

ergeben.

Aus dem Titer für Anilin t = 0,0075879 ergibt sich der Titer für Toluidin zu $t \frac{160,5}{93} = 0,013095\,g$ Toluidin. Vermittelst dieses Titers würde sich der Gehalt des untersuchten p-Toluidins zu 100,73 % ergeben.

Wie dieser Versuch lehrt und wie es auch noch viele andere gezeigt haben, ist demnach weder die Reinhardt'sche Formel noch auch die Relation für die Titer für Anilin und Toluidin bei der Bestimmung von reinem Toluidin, respective von Gemischen, die reich an Toluidin sind, anwendbar.

In solchen Fällen hat man die Titerstellung auf reines Toluidin zu vollziehen und bei Gegenwart von geringen Mengen Anilin berechnet man aus der oben angegebenen Relation rückwärts den Titer für Anilin. Alsdann lässt sich mit genügender Genauigkeit wiederum die Reinhardt'sche Formel zur Berechnung der Resultate verwenden.

Bei den weiter angeführten Versuchen ist diese Berechnungsart zu Grunde gelegt.

Nach der obigen Bestimmung ist der Titer für Toluidin = 0,013001, demnach berechnet sich der Titer t für Anilin zu

$$0,013001 \cdot \frac{93}{160,5} = 0,007533.$$

Verwandt wurde für nachfolgende Bestimmungen obige Toluidinlösung und eine Anilinlösung, die 1,539 *g* Anilin im Liter enthielt.

Tabelle II.

No. des Versuchs	Angewandte Menge				Verbrauch an Bromlauge	Gefunden		In Procenten			
	Toluidinlösung	Anilinlösung	enthaltend Toluidin	enthaltend Anilin		Toluidin	Anilin	Toluidin		Anilin	
	cc	*cc*	*g*	*g*	*cc*	*g*	*g*	ber.	gef.	ber.	gef.
1	50	10	1,5000	0,0154	117,4	1,5004	0,0150	98,98	99,01	1,02	0,99
2	50	20	1,5000	0,0308	119,3	1,5030	0,0278	97,99	98,18	2,01	1,82
3	50	50	1,5000	0,0770	125,5	1,5017	0,0753	95,12	95,23	4,88	4,77

Berechnet man diese Versuche in der üblichen Weise nach **Reinhardt** unter Benutzung des direct gefundenen Titers für Anilin, so ergibt sich:

Versuch	berechnet	gefunden	
1	1,02 %	2,00 %	Toluidin
2	2,01 »	2,83 »	»
3	4,88 »	5,81 »	»

Dass auch die gleichen Verhältnisse vorliegen, wenn es sich um die Untersuchung von Gemischen von Orthotoluidin und geringen Mengen Anilin handelt, lehren folgende Versuche.

15,110 *g* reines Orthotoluidin wurden zum Liter gelöst, 100 *cc* dieser Lösung verbrauchten:

1) 116,52 *cc* }
2) 116,70 *cc* } Mittel = 116,61 *cc* Bromlauge.

Unter Benutzung des direct gefundenen Titers für p-Toluidin = 0,012965 und dem daraus berechneten Titer für Anilin t = 0,0075123 ergibt sich die Zusammensetzung des Orthotoluidins zu

99,92 % Toluidin,
0,08 % Anilin.

Dass hierbei eine Spur Anilin sich berechnet, beruht auf den sich nicht vermeiden lassenden Ablesungsfehlern.

Ein Orthotoluidin des Handels, das nur Spuren an p-Toluidin enthielt, hatte nach dieser Methode bestimmt folgende Zusammensetzung:

99,07 % Toluidin,
0,93 % Anilin.

15,081 *g* dieses Orthotoluidins wurden, wie üblich, zum Liter gelöst. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 1,5664 *g* reinem Anilin im Liter hergestellt.

Tabelle III.

No. des Versuchs	Angewandte Menge		enthaltend		Verbrauch an Bromlauge	Gefunden		In Procenten			
	Orthotoluidinlösung	Anilinlösung	Orthotoluidin	Anilin		Orthotoluidin	Anilin	Orthotoluidin		Anilin	
	cc	*cc*	*g*	*g*	*cc*	*g*	*g*	ber.	gef.	ber.	gef.
1	100	—	—	—	117,1	1,4941	0,0140	—	99,07	—	0,93
2	100	10	1,4941	0,0297	119,07	1,4963	0,0275	98,05	98,20	1,95	1,80
3	100	20	1,4941	0,0453	121,1	1,4971	0,0423	97,06	97,25	2,94	2,75
4	100	30	1,4941	0,0610	123,2	1,4970	0,0581	96,08	96,26	3,92	3,74

Wir lassen auch hier die Analysen einer Anzahl untersuchter Orthotoluidine folgen.

Orthotoluidin	I	99,02 %	Toluidin	0,98 %	Anilin,
»	II	97,70 »	»	2,30 »	»
»	III	98,13 »	»	1,87 »	»
»	IV	90,00 »	»	10,00 »	»

Was die Ausführung der Bestimmungen anbelangt, so haben wir im Wesentlichen die Angaben Reinhardt's befolgt. Der Billigkeit halber ersetzten wir die theure Bromwasserstoffsäure durch die entsprechenden Mengen Bromkalium und Salzsäure.

Die Bromsubstitution geht bei Anilin sehr rasch vor sich und ist der Endpunkt durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier äusserst scharf erkennbar. Bei der Titration des p-Toluidins empfiehlt es sich anfangs und gegen Ende die Bromlauge vorsichtig zufliessen zu lassen.

Zur Titration werden circa 150 *cc* Bromlauge (1000 *cc* circa 8 *g* Anilin entsprechend) verbraucht. Hierdurch und durch das Einstellen der Lauge auf 15 ⁰ C. bei jeder einzelnen Titration, sowie durch äusserst genaues Ablesen an der Bürette, ist man allein im Stande, die geringen Mengen Anilin respective Toluidin in den Handelsproducten zu bestimmen.

Bestimmung der Feuchtigkeit in Anilin, Ortho- und Paratoluidin.

Von

P. Dobriner und **Wilh. Schranz.**

(Mittheilung aus dem analytischen Laboratorium der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co.)

Bisher hat es an einer Methode gefehlt, den Gehalt an Feuchtigkeit in flüssigen organischen Verbindungen zu bestimmen. Das Gleiche gilt auch für eine Anzahl fester organischer Substanzen, die sich nicht ohne Sublimation trocknen lassen.

Wir haben nun gefunden, dass sich der Wassergehalt in Anilin, Ortho- und Paratoluidin auf einfache Weise bestimmen lässt. Man hat nur nöthig, in gleichen Gewichtsmengen der ungetrockneten und getrockneten Substanzen den Verbrauch an Bromirungslauge nach Reinhardt[1]) zu bestimmen. Es verbrauche die ungetrocknete Substanz a *cc*, die ge-

1) Diese Zeitschrift **33**, 89.

trocknete b *cc*, so berechnet sich der Feuchtigkeitsgehalt F aus der Gleichung

$$a : b = (100 - F) : 100.$$

Es ist hierbei gleichgiltig, ob die betreffenden Substanzen, abgesehen vom Wassergehalt, reine[1]) oder Gemische von Anilin und Toluidin sind; denn in den getrockneten Substanzen ist das Verhältniss der Componenten dasselbe wie in den ungetrockneten.

Anilin und Orthotoluidin lassen sich leicht durch Behandlung mit geglühtem kohlensauren Kali vollkommen wasserfrei erhalten. Dagegen gelingt es nicht, Paratoluidin durch Behandeln mit geschmolzenem Aetzkali bei circa 50° C. wasserfrei zu erhalten; auch scheint bei dieser Behandlung das Paratoluidin nicht ganz intact zu bleiben, wenigstens wurden stets dunklere Färbungen beobachtet.

Für die Zwecke der Technik genügt es, da das Paratoluidin des Handels nur geringe Mengen Anilin enthält, das Paratoluidin zu destilliren und die Destillation zu unterbrechen, sobald 10 % Destillat erhalten sind. Der im Destillationskolben verbleibende Antheil ist als wasserfrei zu betrachten.

In derselben Weise wird sich auch die Bestimmung der Feuchtigkeit vollziehen lassen in solchen Substanzen, die auch wie Anilin etc. ein constantes Aufnahmevermögen für nascirendes Brom besitzen. Selbst in solchen Verbindungen, die kein Brom aufnehmen, wird sich vielleicht eine Feuchtigkeitsbestimmung bewirken lassen, indem man denselben eine bekannte Menge reines Anilin zufügt, und alsdann sowohl vor als nach dem Trocknen den Verbrauch an Bromlauge bestimmt. Diesbezügliche Versuche behalten wir uns vor.

Versuche.

Es wurden gelöst:

I.	0,927 *g* Wasser	in	135 *g*	Anilin:	Wassergehalt	= 0,68 %
II.	1,973 «	«	109 «	«	«	= 1,78 «
III.	4,290 «	«	111 «	«	«	= 3,72 «

1,00236 *g* des	ungetrockneten	Anilins	I.	verbrauchen	131,25 *cc* Bromlauge
1,00454 « «	getrockneten	«	I.	«	132,03 « «
1,00636 « «	ungetrockneten	«	II.	«	130,45 « «
1,00204 « «	getrockneten	«	II.	«	131,40 « «
1,01550 « «	ungetrockneten	«	III.	«	128,52 « «
1,00576 « «	getrockneten	«	III.	«	131,70 « «

[1]) Bei den reinen Substanzen genügt natürlich eine einzige directe Titration unter Benutzung des Titers der Bromlauge.

Aus diesen Daten ergibt sich der Wassergehalt in

	Gefunden	Berechnet
Anilin I	0,38 %	0,68 %
« II	1,16 «	1,78 «
« III	3,34 «	3,72 «

Es scheint demnach, dass durch eine einmalige Behandlung mit ausgeglühter Pottasche sich nicht die letzten Antheile an Feuchtigkeit entfernen lassen und wird sich deshalb eine nochmalige Behandlung empfehlen.

In den Paratoluidinen des Handels haben wir nach dieser Methode in wenigen Fällen einen Gehalt an Wasser bestimmen können. Der Höchstgehalt an Wasser betrug 1 %.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **W. Schranz.**

Eine neue Methode zu Temperaturmessungen hat D. Berthelot[1]) auf die Thatsache gegründet, dass sich der Brechungscoëfficient der Gase für Licht proportional der Dichte des Gases ändert und zwar einerlei, ob diese durch Druck- oder Temperaturänderung schwankt. Dieser Umstand gestattet eine Messung namentlich auch hoher Temperaturen allein unter Benutzung der relativ einfachen Eigenschaften der Gase, während selbst das Luftthermometer in Folge der Ausdehnung des Thermometergefässes (und jede andere Methode in noch höherem Maasse) eine Berücksichtigung der complicirteren Veränderungen fester Körper in der Wärme erfordert.

Zur praktischen Ausführung seiner Methode bedient sich der Verfasser zweier mit gleichem Gas gefüllter Röhren, durch welche man mittelst eines Interferenzapparates zwei gleiche Lichtbündel hindurchgehen lässt. Bringt man die eine der Röhren auf die zu messende Temperatur, während ihr Inhalt Atmosphärendruck behält, also eine

---

1) Comptes rendus **120**, 831.

geringere Dichte bekommt, so zeigt das Gas in der erwärmten Röhre eine andere Brechung als dasjenige der nicht erwärmten Röhre und die Interferenzstreifen der beiden Lichtbündel coincidiren nicht mehr. Die Brechung des in beiden Röhren befindlichen Gases kann aber durch Verminderung des in der nicht erwärmten Röhre herrschenden Druckes wieder gleich gemacht werden und da nun dieser Druck gemessen werden kann, so lässt sich die Dichte des Gases berechnen und daraus die Temperatur des erwärmten Gases. Man kann nun auch umgekehrt verfahren, indem man in der ersten Röhre den Druck erhöht und aus diesem die Temperatur berechnet.

Ueber Herstellung und Untersuchung der Quecksilbernormalthermometer haben J. Pernet, W. Jäger und E. Gumlich[1]) eine ganz ausführliche Abhandlung veröffentlicht, auf deren interessanten Inhalt wir leider hier nicht im Einzelnen eingehen können.

Ein Quecksilberthermometer mit Fernbeobachtung durch elektrische Uebertragung hat M. Eschenhagen[2]) construirt. Das Instrument besteht aus dem Thermometer mit einem durch die ganze Länge desselben hindurchgehenden sehr feinen eingeschmolzenen Platindraht. Neben demselben wird ein zweites Rohr von der gleichen Weite und Länge wie die Thermometercapillare angebracht. In demselben befindet sich gleichfalls der ganzen Länge nach ein Stück desselben Platindrahtes eingeschmolzen. Beide Drähte sind in denselben Stromkreis durch nebeneinander liegende, einander ganz gleiche Leitungen so eingeschaltet, dass sie zwei einander entsprechende Schleifen einer Wheatstone'schen Brücke bilden, deren übrige Theile aus zwei gleichen Widerstandsstücken und der mit einem Galvanometer oder Telephon versehenen eigentlichen Brücke gebildet werden. Wenn bei ganz niedriger Temperatur das Quecksilber des Thermometers nur in dem Gefäss stünde, würde in beiden Schleifen gleicher Widerstand herrschen, demnach das Galvanometer der Brücke auf Null stehen oder das Telephon nicht ertönen. Wenn die Temperatur steigt, so umgibt der Quecksilberfaden einen mehr oder weniger grossen Theil des eingeschmolzenen Platindrahtes, auf die entsprechende Länge hin wird durch Vergrösserung des Leitungsquerschnittes der Widerstand in der das Thermometer enthaltenden Stromschleife verringert, was an dem Galvano-

[1]) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **15**, 2.
[2]) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **14**, 398.

meter oder dem Telephon erkannt wird. Durch Einschalten ablesbarer Widerstandsgrössen kann man diesen Widerstand wieder gleich dem in der anderen Schleife einstellen. Die Länge des am Beobachtungsort eingeschalteten Widerstandes ist proportional der die Temperatur angebenden Quecksilbersäule. Man kann so leicht Temperaturbestimmungen bis auf 0,1 ° C. in beliebiger Entfernung vornehmen.

Die elektrometrische Ermittelung des Endpunktes bei maassanalytischen Operationen lässt sich, wie R. Behrend[1]) zeigt, in manchen Fällen mit Vortheil durchführen.

Wenn man zum Beispiel ein zweizelliges Element construirt aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und Chlorkalium und Quecksilberelektroden anwendet, so beobachtet man an einem in den Stromkreis eingeschalteten Elektrometer einen starken Ausschlag. Wenn man nun aus einer Bürette Quecksilberoxydulnitratlösung zu der Chlorkaliumlösung fliessen lässt, so wird die elektromotorische Kraft geringer und wird, wenn alles Chlor ausgefällt ist, fast gleich Null. So lässt sich auch bei Anwendung eines Silbersalzes und von Silberelektroden der Halogengehalt und, wenn man in ammoniakalischer Lösung arbeitet, auch Jod neben anderen Halogenen bestimmen.

Spectralapparate. Ein neues Spectroskop hat C. Pulfrich[2]) construirt, bei dem er die Methode des in sich zurückkehrenden Lichtstrahls benutzte. Wir können auf diese ausführlichen Mittheilungen hier nur verweisen. Einen von F. L. O. Wardsworth[3]) construirten Spectroskopspalt mit Doppelbewegung können wir ebenfalls nur erwähnen.

Unter dem Namen »Hémaspectroskope-Comparateur« hat M. de Thierry[4]) einen Apparat zur Bestimmung der Absorptionsspectren selbst sehr verdünnter Lösungen angegeben. Bei demselben ist ein Rohr, in welches, wie bei den Polarisationsapparaten, 10—50 *cm* lange Röhren mit der zu untersuchenden Flüssigkeit eingelegt werden können, vor einem Spectroskop mit gerader Durchsicht angebracht. In letzterem befindet sich ein Vergleichsprisma, so dass man gleichzeitig das Absorptionsspectrum von Vergleichsflüssigkeit in's Gesichtsfeld bringen kann. Hinsichtlich der Einzelheiten verweisen wir auch hier auf das Original.

---

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie **11**, 466.
2) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **14**, 354.
3) Daselbst **14**, 364.
4) Comptes rendus **120**, 773.

Das von Pulfrich angegebene Colorimeter[1]) vergleicht Hugo Krüss[2]) mit dem vorher von ihm beschriebenen ähnlichen Instrument.[3]) Während ersteres den Vorzug hat, nur zwei Prismen zu benutzen, unterscheidet es sich nachtheilig von dem Krüss'schen Photometer dadurch, dass es nicht symmetrisch angeordnet ist, vor allem aber dadurch, dass die zu vergleichenden Lichtstrahlen recht merklich verschieden lange Wege in den Glastheilen des Apparates zurückzulegen haben, wodurch ein verschieden grosser Lichtverlust eintritt. Die Grösse dieser Differenz ist ausserdem noch für die verschiedenen Spectralfarben eine verschieden grosse, da das Absorptionsvermögen des Glases für Licht vom rothen nach dem violetten Ende des Spectrums zunimmt.

Krüss weist darauf hin, dass sich leicht durch Verlängerung des rechtwinkligen Prismas nach unten dieser Uebelstand beseitigen lässt. Das so abgeänderte Pulfrich'sche Instrument würde einem von Krüss im Jahre 1889 auf der Naturforscher-Versammlung demonstrirten Colorimeter sehr ähnlich sein.

Zur Prüfung von Messkolben, Pipetten und Büretten haben Morse und Blalock[4]) einige Vorrichtungen beschrieben. Für Messkolben von 500—1000 *cc* benutzen die Verfasser einen Apparat in Form einer Vollpipette, deren oberer capillarer Theil eine Marke besitzt, während auf den unteren, ebenfalls capillaren Theil eine Gradeintheilung von 0—100 abwärts gehend eingeätzt ist. Der Inhalt des Instrumentes von der oberen Marke bis zu dem niedrigsten Punkt 100 darf bei 0° und im luftleeren Raum nicht mehr als 500 *cc* betragen. Für Gefässe von 50 *cc* und 200 *cc* dient eine Pipette mit 2 aneinander stossenden Kugeln, von denen eine 50 *cc* und eine 200 *cc* entsprechen. Die capillaren Theile sind hier beide graduirt. Die kleine Kugel soll mit ihrer Gradeintheilung bei 0° nicht mehr als 50 *cc*, die grosse Kugel inclusive Gradeintheilung nicht mehr als 200 *cc* bei 0° betragen.

Die Pipetten werden beim Gebrauch mit einem Greiner-Friedrich'schen Zweiweghahn verbunden, dessen Ansatzrohr zu einem höher stehenden, mit Wasser gefüllten Reservoir führt. Bei Prüfungen von Kolben wird, damit das Glas die Temperatur des Wassers annimmt,

1) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 446.
2) Zeitschrift f. Instumentenkunde **14**, 283.
3) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 60.
4) American chemical Journal **16**, 479.

die Pipette mit dem aus dem Reservoir zu entnehmenden Wasser ausgespült, dann bis zur oberen Marke mit Wasser gefüllt und nun durch die Ausflussspitze des Hahns Wasser in den zu prüfenden Kolben fliessen gelassen, bis die der Temperatur entsprechende Marke an dem unteren graduirten Theil erreicht ist. Damit man nun weiss, wie weit man zu gehen hat, so haben die Verfasser eine Tabelle angefertigt, welche hier folgt, und deren erste Columne die verschiedenen Temperaturen angibt. In Columne 2 ist der Inhalt der Kugel bei den verschiedenen Temperaturen und in 3 die Menge Flüssigkeit aufgeführt, die zuzufügen ist, wenn sie mit dem Kolbeninhalt zusammen z. B. 500 *cc* bei 0° im luftleeren Raum betragen soll. Columne 4 und 5 haben den gleichen Zweck wie 2 und 3, die Zahlen geben jedoch nicht das Volumen der Flüssigkeit, welches bei 0° 500 *cc* beträgt, sondern bei 17,5°, d. h. es ist nach dem Mohr'schen Liter berechnet.

Temperatur °C.	Inhalt der Kugel wahre *cc*	Zuzufügende Theilstriche des graduirten Rohres	Inhalt der Kugel Mohr'sche *cc*	Zuzufügende Theilstriche des graduirten Rohres
0	499,048	30,9	498,457	50,2
4	499,098	29,3	498,571	46,5
10	499,176	26,7	498,517	48,2
12,5	499,208	25,7	498,420	51,4
15	499,241	24,6	498,286	56,1
17,5	499,273	23,6	498,112	61,4
20	499,304	22,6	497,937	67,1
22,5	499,338	21,5	497,664	76,0
25	499,372	20,4	497,395	84,7
27,5	499,403	19,4	497,091	94,6
30	499,436	18,3	496,763	105,3

Zur Prüfung von Büretten benutzen die Verfasser eine von Ostwald[1]) empfohlene Vorrichtung, bei der das seitliche Rohr jedoch, und auch der Quetschhahn, durch einen Greiner-Friedrich'schen Hahn ersetzt sind. Ausser der genannten Modification beschreiben Morse und Blalock noch eine complicirtere Form, welche in Fig. 46 (Seite 747) dargestellt ist. Die obere grosse Kugel sammt dem oberen graduirten Theil dient zur Prüfung des ganzen Inhaltes einer Bürette

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 548.

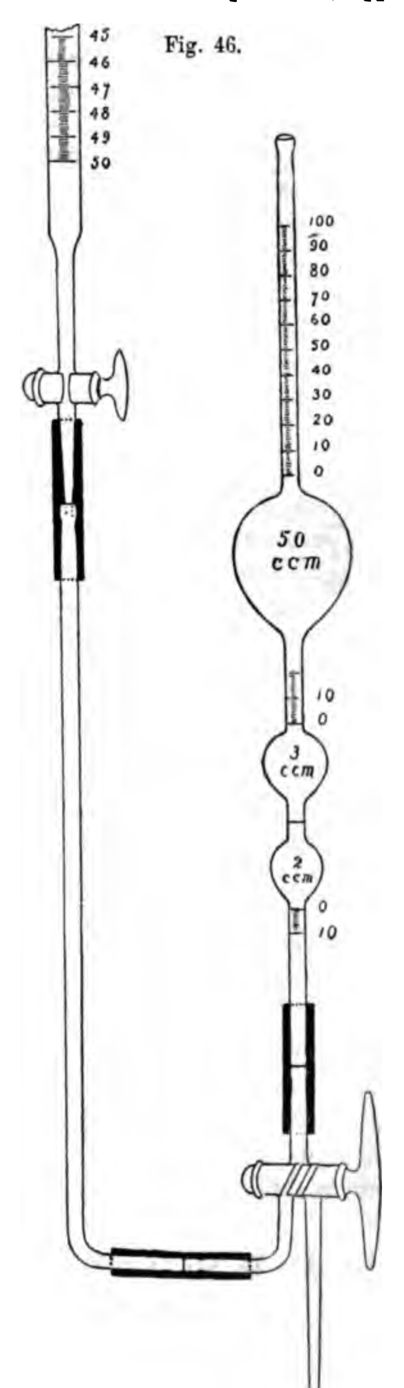


Fig. 46.

bei irgend einer Temperatur. Der Inhalt der Kugel beträgt bei 30° etwas weniger als 50 *cc* bei 0°.

Die kleinen Kugeln dienen zur Prüfung der Pipette von zum Beispiel 2 zu 2 *cc*, um Ungleichmässigkeiten in der Construction aufzufinden. Sie haben bei 30° einen Inhalt von nicht ganz 2 beziehungsweise 3 *cc*, mit den dazu gehörenden Theilen bei 0° dagegen etwas mehr als 2 beziehungsweise 3 *cc*.

Zur Prüfung einer Bürette auf ihren Gasammtinhalt füllt man diese und die Pipette mit Wasser, lässt aus letzterer bis zur Marke unter der grossen Kugel Wasser abfliessen und füllt schliesslich aus der Bürette bis zur oberen Marke des graduirten Theiles. Die Prüfung der Bürette mittelst der kleinen Kugeln wird am besten durch folgendes Beispiel erläutert:

Eine Bürette, die bei 15° 50 *cc* enthält, soll bei 20° benutzt werden und ergab bei dieser Temperatur 50,258 *cc*. Die Bürette wurde nun gefüllt und von 2 zu 2 *cc* mittelst der kleinen Kugel gemessen. Die einzelnen Ablesungen der Bürette sind in folgender Tabelle unter R aufgezeichnet. Die Ablesung 25 ergab 49,52, die Capacität bei 20° ergibt sich dann nach der Gleichung: $50 : 50,258 = 49,52 : x = 49,7755$.

Dividirt man diese Zahl durch 25, so ergibt sich hieraus der Inhalt der kleinen Kugel zu 1,99102 und

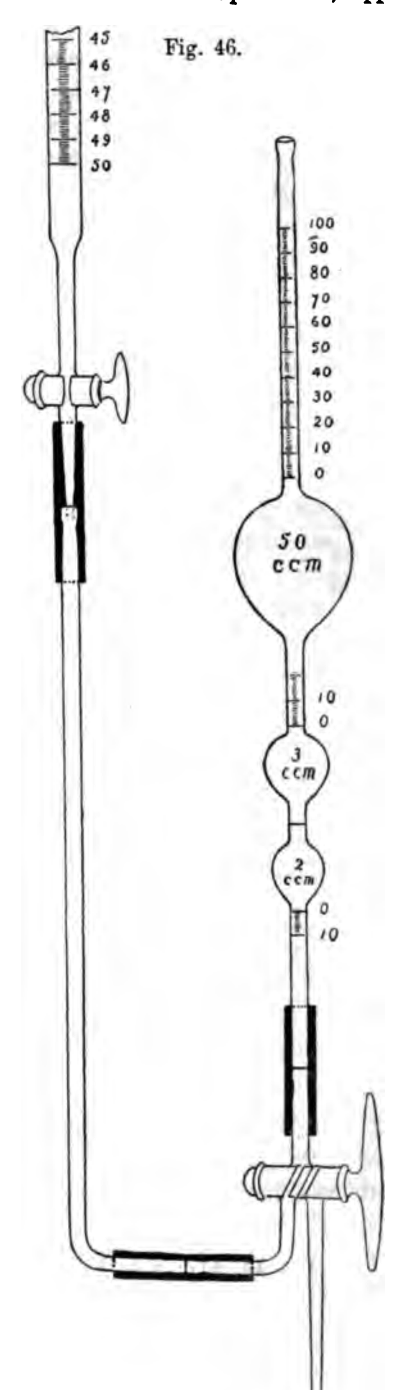
die Pipette mit dem aus dem Reservoir zu entnehmenden Wasser ausgespült, dann bis zur oberen Marke mit Wasser gefüllt und nun durch die Ausflussspitze des Hahns Wasser in den zu prüfenden Kolben fliessen gelassen, bis die der Temperatur entsprechende Marke an dem unteren graduirten Theil erreicht ist. Damit man nun weiss, wie weit man zu gehen hat, so haben die Verfasser eine Tabelle angefertigt, welche hier folgt, und deren erste Columne die verschiedenen Temperaturen angibt. In Columne 2 ist der Inhalt der Kugel bei den verschiedenen Temperaturen und in 3 die Menge Flüssigkeit aufgeführt, die zuzufügen ist, wenn sie mit dem Kolbeninhalt zusammen z. B. 500 *cc* bei 0° im luftleeren Raum betragen soll. Columne 4 und 5 haben den gleichen Zweck wie 2 und 3, die Zahlen geben jedoch nicht das Volumen der Flüssigkeit, welches bei 0° 500 *cc* beträgt, sondern bei 17,5°, d. h. es ist nach dem Mohr'schen Liter berechnet.

Temperatur °C.	Inhalt der Kugel wahre *cc*	Zuzufügende Theilstriche des graduirten Rohres	Inhalt der Kugel Mohr'sche *cc*	Zuzufügende Theilstriche des graduirten Rohres
0	499,048	30,9	498,457	50,2
4	499,098	29,3	498,571	46,5
10	499,176	26,7	498,517	48,2
12,5	499,208	25,7	498,420	51,4
15	499,241	24,6	498,286	56,1
17,5	499,273	23,6	498,112	61,4
20	499,304	22,6	497,937	67,1
22,5	499,338	21,5	497,664	76,0
25	499,372	20,4	497,395	84,7
27,5	499,403	19,4	497,091	94,6
30	499,436	18,3	496,763	105,3

Zur Prüfung von Büretten benutzen die Verfasser eine von Ostwald[1]) empfohlene Vorrichtung, bei der das seitliche Rohr jedoch, und auch der Quetschhahn, durch einen Greiner-Friedrich'schen Hahn ersetzt sind. Ausser der genannten Modification beschreiben Morse und Blalock noch eine complicirtere Form, welche in Fig. 46 (Seite 747) dargestellt ist. Die obere grosse Kugel sammt dem oberen graduirten Theil dient zur Prüfung des ganzen Inhaltes einer Bürette

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 548.

Fig. 46.



bei irgend einer Temperatur. Der Inhalt der Kugel beträgt bei 30° etwas weniger als 50 *cc* bei 0°.

Die kleinen Kugeln dienen zur Prüfung der Pipette von zum Beispiel 2 zu 2 *cc*, um Ungleichmässigkeiten in der Construction aufzufinden. Sie haben bei 30° einen Inhalt von nicht ganz 2 beziehungsweise 3 *cc*, mit den dazu gehörenden Theilen bei 0° dagegen etwas mehr als 2 beziehungsweise 3 *cc*.

Zur Prüfung einer Bürette auf ihren Gasammtinhalt füllt man diese und die Pipette mit Wasser, lässt aus letzterer bis zur Marke unter der grossen Kugel Wasser abfliessen und füllt schliesslich aus der Bürette bis zur oberen Marke des graduirten Theiles. Die Prüfung der Bürette mittelst der kleinen Kugeln wird am besten durch folgendes Beispiel erläutert:

Eine Bürette, die bei 15° 50 *cc* enthält, soll bei 20° benutzt werden und ergab bei dieser Temperatur 50,258 *cc*. Die Bürette wurde nun gefüllt und von 2 zu 2 *cc* mittelst der kleinen Kugel gemessen. Die einzelnen Ablesungen der Bürette sind in folgender Tabelle unter R aufgezeichnet. Die Ablesung 25 ergab 49,52, die Capacität bei 20° ergibt sich dann nach der Gleichung: $50 : 50,258 = 49,52 : x = 49,7755$.

Dividirt man diese Zahl durch 25, so ergibt sich hieraus der Inhalt der kleinen Kugel zu 1,99102 und

multiplicirt man diese Zahl mit den in der ersten Columne nachfolgender Tabelle befindlichen Zahlen, so erhält man den richtigen Inhalt bis zu diesem Punkt für die correspondirende Ablesung. Diese Zahlen sind unter CR angegeben, während sich unter D die Correctur zu R befindet, welche zu addiren ist, um die Zahlen zu CR zu finden.

	R.	C. R.	D.
1	1,95	1,98	+ 0,03
2	3,94	3,98	+ 0,04
3	5,93	5,97	+ 0,04
4	7,94	7,96	+ 0,02
5	9,91	9,96	+ 0,05
6	11,90	11,95	+ 0,05
7	13,85	13,94	+ 0,09
8	15,84	15,93	+ 0,09
9	17,83	17,92	+ 0,09
10	19,78	19,91	+ 0,13
11	21,74	21,90	+ 0,16
12	23,75	23,89	+ 0,14
13	25,74	25,88	+ 0,14
14	27,70	27,87	+ 0,17
15	29,70	29,87	+ 0,17
16	31,68	31,86	+ 0,18
17	33,65	33,85	+ 0,20
18	35,62	35,84	+ 0,22
19	37,60	37,83	+ 0,23
20	39,59	39,82	+ 0,23
21	41,58	41,81	+ 0,23
22	43,56	43,80	+ 0,24
23	45,55	45,79	+ 0,24
24	47,54	47,78	+ 0,24
25	49,52	49,78	+ 0,26
	50,00	50,26	+ 0,26

Eine ähnliche Vorrichtung zur Prüfung von Messgefässen, welche M. J. C. Boot[1]) beschreibt, ist in Fig. 47 (Seite 749) abgebildet. Eine in $^1/_{50}$ *cc* getheilte Bürette von 1 *cc* Inhalt ist durch ein

[1]) Recueil des travaux chimiques de Pays. Bas. 13, 417; vom Verfasser eingesandt.

Hahnrohr mit einem aus 10 Kugeln zusammengesetzten, senkrecht stehenden Kugelrohr verbunden; jede Kugel fasst genau 10 *cc*. Um Gefässe auf ihren Inhalt zu prüfen, werden Kugelrohr und Bürette durch einen seitlich angebrachten Hahn gefüllt und das zu prüfende Gefäss unter den zu öffnenden Verbindungshahn gebracht. Hat das Gefäss zum Beispiel weniger als 100 *cc* Inhalt, so wird das Kugelrohr nicht ganz entleert; das Fehlende erfährt man nun leicht, wenn man aus der Bürette in das Kugelrohr so viel einfliessen lässt, dass die unterste Kugel bis zur oberen Marke gefüllt wird. Enthält ein Gefäss mehr als 100 *cc*, so lässt man bis zur vollkommenen Füllung noch Flüssigkeit aus der Bürette einfliessen.

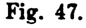
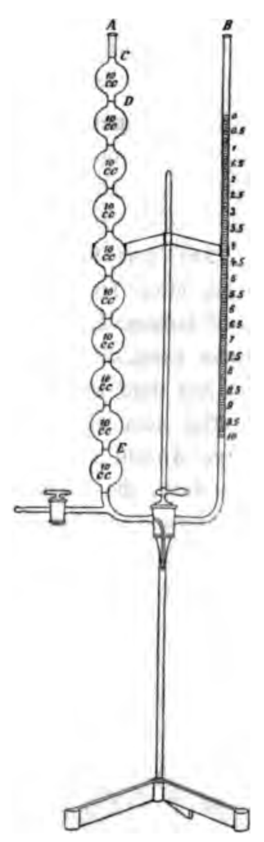


Fig. 47.



Zur Bestimmung des Schmelzpunktes und Entflammungspunktes von Explosionsstoffen benutzt W. R. Hodginson[1]) folgende Vorrichtung: In den Hals eines Kolbens ist ein Reagensrohr eingesetzt und in diesem befindet sich, an einem Stativ befestigt, ein Thermometer, an das mittelst eines Platindrahtes ein kleines Gefässchen, ebenfalls aus Platin, gebunden ist. In letzteres kommt die Substanz, der Kolben dient als Luftbad, während das Reagensrohr eine allmähliche und gleichmässige Temperatursteigerung bezwecken soll.

Eine Gebläselampe, die Harry Brearley[2]) für den Gebrauch im Laboratorium construirt hat, ist im Princip der bekannten Löthlampe sehr ähnlich. Ein Kolben, der Methylalkohol enthält, ist durch einen Stopfen verschlossen, in den ein ┒-förmig gebogenes Rohr eingesetzt ist. Dieses ist durch einen Gummischlauch mit dem Halse eines kleineren, mit in eine Spitze ausgezogenem Ansatzrohr versehenen, den Destillationskölbchen

---

[1]) Chem. News **71**, 76.

[2]) Chem. News **69**, 288.

ähnlichen Kölbchens verbunden. Erhitzt man den grossen Kolben, so kann man, sobald dessen Inhalt in's Sieden gekommen ist, die austretenden Gase an der Spitze des Ansatzrohres anzünden und hat dann eine Gebläseflamme, die, wenn man den Hals des Kölbchens so dreht, dass sich die Flamme unter dem Methylalkoholgefäss befindet, das Weiterkochen besorgt.

Ein neuer Gasbrenner, den F. Allihn[1]) angibt, unterscheidet sich von demjenigen, welchen R. Muencke[2]) früher empfohlen hat, nur dadurch, dass die siebartige Haube etwas flacher ist.

Zur Temperaturregelung von Trockenkasten bedient sich G. Nass[3]) einer Vorrichtung, welche gestattet, einen auf den zum Brenner führenden Gasschlauch aufgesetzten Schraubenquetschhahn sehr fein einzustellen und diese Stellung zu markiren, so dass sie stets wieder erreicht werden kann.

Auf dem Kopf eines Hofmann'schen[4]) Schraubenquetschhahnes ist ein etwa 10 *cm* langer, 2 *mm* dicker Draht so aufgelöthet, dass er einen langen Hebelarm bildet, an dem man die Schraube sehr fein drehen kann.

Auf dem Bügel des Quetschhahns, durch den eine Schraube geht, befestigt man eine kreisrunde Cartonscheibe, auf welche man eine beliebige Anzahl von mit Nummern versehenen Radien gezogen hat. Sie dient dazu, die Stellung des Drahtes zu erkennen.

Diese Vorrichtung gestattet, eine beliebige Flammenhöhe einzustellen und somit bei constantem Gasdruck eine beliebige Temperatur constant zu halten.

Eine Bürette mit reflectirender Rückwand beschreiben Greiner und Friedrichs.[5]) Dieselbe soll ein genaueres Ablesen gestatten. Zum Ablesen selbst soll man zwischen Theilung und Zahlen hindurch nach der Rückwand sehen, während das Licht über die rechte Schulter fällt.

Als Absorptionsapparate bei Elementaranalysen empfehlen J. Bredt und W. Posth[6]), indem sie die einfachere Handhabung und im Vergleich

---

[1]) Chemiker-Zeitung **19**, (Nr. 20); vom Verfasser eingesandt.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 99.

[3]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1894, S. 517.

[4]) Oder irgend eines anderen, mit dauernd paralleler Stellung der quetschenden Flächen. (Vergl. z. B. diese Zeitschrift **28**, 85.)

[5]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 173.

[6]) Liebig's Annalen **285**, 385.

zur Kalilauge grössere Reinlichkeit, sowie die raschere und deshalb auch bei lebhaftem Gasstrom sichere Wirkung des Natronkalks hervorheben, wie schon wiederholt andere Autoren, eine Combination eines Chlorcalciumrohrs mit zwei Natronkalkröhren. Letztere wählen sie von U-förmiger Gestalt mit zwei kleinen seitlichen Ansatzröhren und schliessen sie oben mit eingeschliffenen, an Griffen um die verticale Achse drehbaren Glasstopfen. Diese haben seitliche Oeffnungen, die mit der Oeffnung der Ansatzröhren zur Deckung gebracht werden können und so den Durchgang eines Gasstroms gestatten. Dreht man die Hähne, so wird das Innere der Röhren abgeschlossen. Um den Gang der Verbrennung controliren zu können, bringen die Verfasser an der dem Verbrennungsofen zugewandten Seite des Chlorcalciumrohres ein seitliches U-förmiges, mit zwei kleinen Kugeln versehenes Ansatzröhrchen [1]) an. In dieses wird vor der Wägung des Chlorcalciumrohres ein Tropfen Wasser gebracht, der als Anzeiger für den Gang des Gasstroms dient.

Ein neues Reagens zum Nachweis geringer Mengen Wasserstoffsuperoxyds, speciell in Pflanzen, beschreibt A. Bach.[2]) Da die anderen Mittel zum Nachweise des Wasserstoffsuperoxyds sich zur Untersuchung von Pflanzenauszügen nicht eignen, weil auch andere Pflanzenbestandtheile die entsprechenden Reactionen bewirken, so hat der Verfasser gesucht, die Thatsache, dass Ueberchromsäure mit Anilin eine violette Färbung gibt, zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds heranzuziehen. Er lässt zu diesem Zweck auf eine angesäuerte, verdünnte und mit Anilin versetzte Kaliumbichromatlösung die zu untersuchende Flüssigkeit einwirken. Die Verhältnisse müssen dabei so gewählt sein, dass nicht das Kaliumbichromat allein schon in saurer Lösung oxydirend und somit Farbstoff bildend auf das Anilin wirkt.

Nach im Original speciell beschriebenen Vorversuchen gibt Bach folgende Vorschrift: Das Reagens enthält im Liter Wasser 0,03 *g* Kaliumbichromat und 5 Tropfen Anilin. Hiervon werden 5 *cc* mit 1 bis 2 Tropfen einer 5 procentigen Lösung von Oxalsäure in Wasser versetzt und alsdann 5 *cc* der zu untersuchenden Flüssigkeit hinzu gefügt. Nach etwa 10 bis 30 Minuten tritt eine rothviolette Färbung auf. Oxalsäure eignet sich zur Ausführung der Reaction nach des Ver-

---

[1]) Aehnlich dem von Hempel, diese Zeitschrift **17**, Taf. VI, Fig. 5, angegebenen.

[2]) Comptes rendus **119**, 1218.

fassers Versuchen am besten von allen Säuren, sie gibt zwar auch allein mit Kaliumbichromat und Anilin eine rothe Färbung, doch zeigt sich dieselbe, wenn die angewandte Menge die oben angegebene nicht übersteigt, erst nach 36 Stunden, so dass jede Verwechselung ausgeschlossen ist. Die Empfindlichkeit der Reaction ist ausserordentlich gross, es lässt sich noch 1 Theil Wasserstoffsuperoxyd in 1400000 Theilen Wasser nachweisen. Oxydirend wirkende Verbindungen des Stickstoffs haben keinen Einfluss auf das Reagens, dagegen erhält man rothe Färbungen durch chlorige- und unterchlorige Säure, respective deren Salze.

Zur Untersuchung von Pflanzen auf Wasserstoffsuperoxyd wurden 25 *g* zur Mittagszeit gepflückte und schön grüne Blätter in einer Porzellantasse mit 75 *cc* einer 0,1 procentigen Oxalsäure übergossen und in einem dunklen Zimmer aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wurden 5 *cc* entnommen und mit 5 *cc* des Reagens versetzt, gleichzeitig wurde dann neben jedem Versuch auch ein Gegenversuch ausgeführt. Mineralsäuren dürfen, da sie Glukoside zersetzen und Tannin frei machen, nicht verwendet werden.

Der Verfasser entdeckte bei einer grossen Anzahl von Pflanzen Wasserstoffsuperoxyd.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von **H. Weber.**

Zur Bestimmung der Halogene. Im Anschluss an das im Heft V dieses Jahrgangs [1]) enthaltene Referat berichten wir weiter über denselben Gegenstand.

Eine quantitative Trennung von Jod und Chlor auf dem Wege directer Fällung durch Thalliumsulfatlösung schlagen P. Jannasch und K. Aschoff [2]) vor. Das Verfahren hat zur Grundlage die absolute Unlöslichkeit des Thalliumjodürs in kaltem, alkoholischem Wasser, auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammonsalzen und anderen Verbindungen, in deren Lösungen unter diesen Verhältnissen Thalliumchlorür gelöst bleibt.

---

1) Diese Zeitschrift **34,** 599.

2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **1,** 248.

Die Verfasser verfuhren folgendermaassen:

Etwa 0,5 *g* einer Mischung von Chlornatrium und Jodkalium wurden in 40—50 *cc* Wasser gelöst und mit 50 *cc* einer 20procentigen Ammoniumsulfatlösung und 30 *cc* Alkohol versetzt. Darauf wurde so viel einer 4procentigen Thalliumsulfatlösung zugegeben, bis bei einem Mehrzusatze keine weitere Fällung mehr eintrat.

Das gebildete gelbe Thalliumjodür setzte sich bei gelindem Erwärmen der Flüssigkeit bald ab. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte wurde der Niederschlag unter Benutzung der Saugpumpe auf einem gewogenen Filter gesammelt, zweimal mit einer aus 5 Theilen Ammoniumsulfat, 70 Theilen Wasser und 30 Theilen Alkohol bestehenden Mischung und zum Schluss mit 30—50procentigem Alkohol ausgewaschen. Filter sammt Niederschlag wurde bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Zur Bestimmung des in Lösung gebliebenen Chlors wurde zuerst der Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand sodann mit Wasser auf etwa 300 *cc* verdünnt, zum Kochen erhitzt und 10 *cc* concentrirte Salpetersäure, sowie die zur Fällung nöthige Menge Silberlösung hinzugefügt. Ein Erkalten der Flüssigkeit ist zu vermeiden, um die gleichzeitige Abscheidung von Silbersulfat zu umgehen. Man lässt daher die Fällung einige Stunden über der Flamme stehen, filtrirt das Chlorsilber heiss ab, trocknet, schmilzt und wägt.

Die sehr einfache Methode liefert genaue Resultate.

Versuche, auf ähnlichem Wege eine Trennung von Brom und Chlor zu erreichen, waren erfolglos, da das Thalliumbromür in allen Fällen eine zu grosse Löslichkeit zeigte. Immerhin ist das Thalliumbromür in einer Lösung von Ammoniumsulfat so weit unlöslich, dass dieses Verhalten einen sehr brauchbaren und charakteristischen Nachweis einer nicht zu kleinen Menge Brom neben viel Chlor ermöglicht, wie auf dem gleichen Wege auch der Nachweis geringer Mengen von Jod neben Brom und Chlor gelingt.

Nach F. A. Gooch und P. E. Browning[1]) kann man arsensaures Kali und Schwefelsäure benutzen, um aus einer Lösung von Jodid, Bromid und Chlorid das Jod zu verflüchtigen, und dessen Menge durch Titration der gebildeten arsenigen Säure zu bestimmen. C. Friedheim und R. J. Meyer[2]), welche nach dieser Methode, genau nach

[1]) Diese Zeitschrift **30**, 60.
[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **1**, 407.

den Angaben von Gooch und Browning, arbeiteten, erhielten bei Anwendung von Jodkalium allein stets zu hohe Resultate. Der Fehler ist jedoch lediglich auf die bei der Titration vorhandene grosse Salzmenge zurückzuführen, denn man erhält richtige Werthe, wenn man das frei werdende Jod in Jodkaliumlösung auffängt und mit Thiosulfatlösung titrirt. Der durch die Anwesenheit von Bromid beim Arbeiten nach Gooch und Browning bedingte Fehler kann auf 2—4 % steigen. Dieser Fehler fällt jedoch weg, wenn man die vorgeschriebenen Concentrationsverhältnisse etwas abändert. Bei Innehaltung der von Friedheim und Meyer angewandten Concentration wirkt die Bromwasserstoffsäure nicht reducirend auf die Arsensäure ein und das Brom verbleibt vollständig im Rückstande. Unter den gleichen Versuchsbedingungen wirken auch vorhandene Chloride nicht auf das Resultat ein.

Um in dem nach dem Abdestilliren des Jods zurückbleibenden Gemisch von Bromid und Chlorid das Brom schnell zu bestimmen, versuchten die Verfasser die von M. Dechan[1]) angegebene Methode anzuwenden. Während nach demselben aus Jodiden durch eine sehr concentrirte Lösung von Kaliumbichromat alles Jod frei wird, bleiben Bromide hierbei unzersetzt; die letzteren werden jedoch durch eine angesäuerte Lösung des Bichromats unter Zurücklassung der gesammten Chloride zerlegt. Diese Methode liefert nach den Versuchen von Friedheim und Meyer zwar für Jod unbrauchbare Werthe, lässt sich aber sehr gut zur Bestimmung der Bromide neben Chloriden verwerthen, wenn man die von Dechan angegebenen Concentrationsverhältnisse etwas abändert.

Durch eine Combination der Dechan'schen mit der von Gooch und Browning empfohlenen Methode lassen sich somit unter Abänderung der Concentrationsverhältnisse Jod und Brom nacheinander in demselben Apparate abdestilliren und direct bestimmen, während das gesammte Chlor im Destillationsrückstande verbleibt. Die Ausführung der Methode gestaltet sich in folgender Weise:

Der zur Verwendung kommende Apparat (Fig. 48, S. 755) lehnt sich in seiner Form an den von W. Stortenbeker[2]) und von G. Topf[3]) verwendeten an.

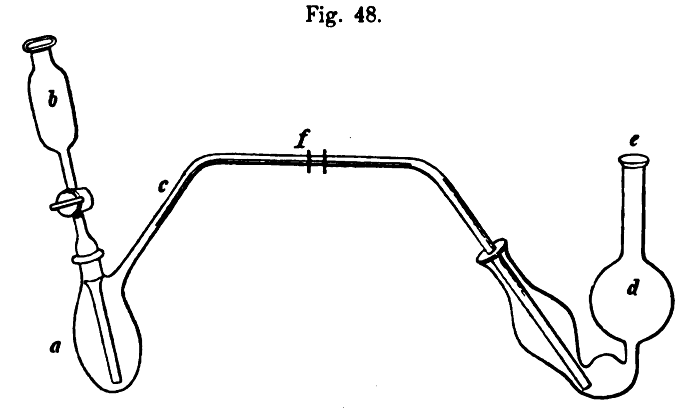
---

[1]) Diese Zeitschrift **28**, 705.
[2]) Diese Zeitschrift **29**, 272.
[3]) Diese Zeitschrift **26**, 293.

Die etwa 300 *cc* fassende Destillationsretorte a trägt einerseits einen eingeschliffenen, bis nahe zum Boden führenden Hahntrichter b, andererseits ein erst aufwärts, dann horizontal, schliesslich abwärts verlaufendes Ableitungsrohr c, welches in die nach Art der Peligot'schen Röhre gestaltete, beiderseits offene Vorlage d, ohne damit fest verbunden zu sein, eingeführt wird. Die mit genügender Jodkaliumlösung beschickte Vorlage kann bei e mit einem mit derselben Lösung gefüllten Perlrohr verschlossen werden und befindet sich behufs Kühlung durch fliessendes Wasser in einer tiefen Schale. Bei f wird das Ableitungsrohr von einem leichten Stativ gehalten.

Nach Einführung von c in die Vorlage wird die in a befindliche Lösung der Halogene mit etwa 2 *g* reinem arsensaurem Kali (KH_2AsO_4)

Fig. 48.



versetzt, mit Wasser auf 100 *cc* verdünnt, der Trichter eingeführt und 20 *cc* Schwefelsäure (1 Volum H_2SO_4 + 1 Volum H_2O) zugegeben.

Der durch sofortige Jodausscheidung gelb gefärbte Kolbeninhalt wird über einer kleinen Flamme auf dem Drahtnetz langsam angewärmt und das Jod schliesslich durch Sieden, welches durch Einleiten von Wasserdampf unterstützt wird, in die gekühlte Vorlage übergetrieben. Nach Entfärbung des Kolbeninhalts setzt man das Kochen noch einige Zeit fort, concentrirt jedoch niemals unter 50 *cc*, zieht bei untergehaltener Flamme den Apparat am Stativ aus der Vorlage, spült das Rohr in ein Becherglas ab, fügt den Inhalt der Vorlage hinzu und titrirt mit $^1/_{20}$ Normalthiosulfatlösung. Die ganze Operation dauert höchstens eine halbe Stunde.

Inzwischen hat sich der Apparat abgekühlt und wird dann wieder in die frisch beschickte Vorlage eingeführt, worauf man in die Retorte

10 *g* Kaliumbichromat bringt und so viel Wasser zufügt, bis das Volum der Flüssigkeit 180—200 *cc* beträgt. Beim Anwärmen geht die Hauptmenge des Broms sofort über, doch wird darauf noch $^1/_4$ Stunde ein mässiger Dampfstrom ohne directes Erhitzen der Retorte eingeleitet und dann das ausgeschiedene Jod in angegebener Weise titrirt.

Der abgekühlte Retorteninhalt wird in einem Becherglase mit Wasser stark verdünnt und nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat schwach erwärmt, um die Ausscheidung von Silberchromat zu vermeiden.

Anstatt die in Freiheit gesetzten Halogene in Jodkaliumlösung aufzufangen und titrimetrisch zu ermitteln, können dieselben natürlich auch von einer alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung aufgenommen und gewichtsanalytisch bestimmt werden.

Die Verfasser theilen sehr günstige Beleganalysen mit.

Bei Anwendung der Methode zur Bestimmung des Chlorgehaltes im Rohbrom wurden 0,5—1 *g* desselben in einer dünnwandigen Glaskugel mit nach dem Einfüllen verschmolzener Capillare gewogen und diese in einer starkwandigen, mit 100 *cc* reiner, chlorfreier Natronlauge gefüllten, mit eingeschliffenem Stopfen verschliessbaren Flasche durch Schütteln zertrümmert. Nach vollständiger Lösung des Broms wurden 50 *cc* chlorfreie Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt und nach beendeter Sauerstoffentwicklung der Flascheninhalt in einem Literkolben auf etwa 250 *cc* eingedampft. Nun wurden 10 *g* Kaliumbichromat und 20 *cc* Schwefelsäure (1 : 1) hinzugegeben, zum Sieden erhitzt und unter Durchleiten eines Wasserdampfstromes innerhalb $^1/_2$ Stunde auf circa 150 *cc* concentrirt. Die rückständige Lösung wurde dann im Becherglase mit Silbernitrat gefällt.

Eine Abänderung der Methode von Dechan befolgen auch A. B. Prescott und W. L. Dunn,[1] indem dieselben die Lösung der Bromide und Chloride mit Kaliumbichromat und mit Schwefelsäure von bestimmter Concentration versetzen und das freie Brom abdestilliren.

Zur indirecten Bestimmung des Broms neben Chlor bringen Prescott und Dunn die etwas abgeänderte Methode von J. E. Whitfield[2]) in Anwendung.

Ueber denselben Gegenstand werden wir in einem der nächsten Hefte weiter berichten.

---

1) Journ. of analytical chemistry **3**, 373.

2) Diese Zeitschrift **26**, 737.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Landwirthschaft und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Eine künstliche Färbung der Wurst, selbst mit unschädlichen Farbstoffen, hält Marpmann[1]) für verwerflich, weil sie geeignet erscheint, verdorbener — durch Bildung von Wurstgift gesundheitsgefährlicher — Waare das Ansehen guter Wurst zu geben. Marpmann hat in einschlägigen Fällen den Beweis für künstliche Färbung auf folgendem Wege erbracht: Von der betreffenden Wurst wird eine Scheibe von etwa 1 *cm* Dicke zerpflückt und mit 50 procentigem Alkohol übergossen, so dass die Masse gut durchfeuchtet ist. Es färben sich dann die Zellen und Zelltheilchen durch den etwa vorhandenen Farbstoff[2]) und diese Färbung kann eventuell unter dem Mikroskop erkannt werden. Ist wenig Farbstoff vorhanden, beziehungsweise färbt der Farbstoff sich nicht intensiv aus, so muss man die Präparate aufhellen. Zu diesem Zwecke entwässert man mit Carbolxylol[3]), verdrängt dieses Reagens durch Tetrachlorkohlenstoff und bringt das Präparat dann in Cedernöl. Man erhält so Präparate, welche durchsichtig sind und etwaige Färbungen leicht erkennen lassen.

Von den rothen Anilin- und Pflanzenfarbstoffen sind Fuchsin, Magentaroth, Diamantroth, Cochenille, Carmin, Blauholzextract, Orseille, Krapp und so weiter charakteristische Kernfarben, während die sauren Anilinfarbstoffe den Kern nicht, dagegen die Zellflüssigkeit gut färben. Bekanntlich zeigen die Farbstoffe verschiedenes Verhalten zu den Zell-

---

1) Zeitschr. f. angew. Mikroskopie 1, 12.

2) Bei Untersuchung von Paprikawürsten ist zu beachten, dass auch der spanische Pfeffer viel Farbstoff besitzt, welcher von organischen Fasern absorbirt wird.

3) Absoluter Alkohol ist nicht anwendbar, weil er die Farben ausziehen würde.

substanzen, so dass letztere, sowie die Zellgewebe und deren pathologische Veränderungen, an ihrem Verhalten gegen Farbstoffe erkannt werden können. Verschafft man sich Präparate von Muskelfleisch und Bindegeweben, welche mit bestimmten Farbstoffen behandelt sind, so ist es nicht schwer, durch Vergleich derselben mit der zu untersuchenden Wurst in letzterer vorhandene Farbstoffe an den Färbungen der Zelltheile zu erkennen.

Bisweilen ist jedoch eine Concentrirung des Farbstoffes erforderlich. So wird Safranin in sehr verdünnter Lösung viel zum Färben der Cervelatwurst gebraucht. Extrahirt man diese Wurstproben mit reinem 95 procentigem Alkohol, so verändert sich die Wurst nicht oder sehr langsam; bei Anwendung von 50 procentigem Alkohol erhält man eine schwach gelbliche bis röthliche Lösung, und die Fleischpartikelchen nehmen eine Rosa-Färbung an, während reine Wurst ein farbloses Liquidum und auch farblose Fleischreste gibt. Mikroskopisch ist in der mit Safranin gefärbten Wurst selten Färbung zu erkennen, obgleich der Farbstoff die Membranen der Fettzellen schön roth, sowie auch andere Zellelemente röthlich bis gelb zu färben vermag. Um diese Färbung anschaulich zu erhalten, muss man die Wurst mit 50 procentigem Alkohol heiss ausziehen, die vom Fett befreite Flüssigkeit bis auf einige Tropfen verdunsten und in die so erhaltene concentrirte Lösung ein kleines Wurstpartikelchen bringen, wobei dann Fleischfaser und Fettzellen den Farbstoff energisch annehmen. Schliesslich muss man die mit 50 procentigem Alkohol behandelte Probe mit ammoniakalischem Wasser ausziehen, weil manche Farben sich besser mit schwach alkalischem Wasser als mit alkoholischen Flüssigkeiten ausziehen lassen.

Jede Wurst, welche mit 50 procentigem Alkohol übergossen nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur noch gefärbt erscheint, kann man als verdächtig bezeichnen und muss solche weiter untersuchen. Würste, welche in der angegebenen Zeit entfärbt erscheinen, können als nicht künstlich gefärbt beurtheilt werden.

Ueber das Verhalten der Fleischalbuminate gegen Anilinfarbstoffe gibt folgende Uebersicht Auskunft.

Es färben sich:

	Mit Corallin	Mit Eosin	Mit Phloxin	Mit Congo	Mit Safranin
Albumin . . .	blaurosa	himbeerroth	himbeerroth	—	—
Myosin . . .	—	"	"	—	—
Pepton . . .	orangegelb, später entfärbt	—	—	Orange-niederschlag	Entfärbung
Nucleoalbumin .	—	orange	—	—	—
Alkalialbuminat	—	rosaviolett	röthlich	rosa	gelblich
Syntonin . . .	röthlich	—	—	braun	gelb
Fibrin	roth	rosa	rosa	roth	gelbroth

Die Bestimmung des Gesammt-Verdunstungsrückstandes bei der Wasseranalyse bewirkt P. Mason[1]) wegen der Hygroskopicität des Rückstandes nicht in einer Platinschale, sondern im Wägegläschen. Zur besseren Entfernung des Stopfens, falls derselbe durch ein beim Abkühlen sich bildendes Vacuum festgehalten werden sollte, trägt der Stopfen einen kleinen Glashahn.

Zur Kenntniss der Zimmtrinden hat Rudolf Pfister[2]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, welche sich jedoch ausschliesslich auf botanisch-anatomischem Gebiete bewegt und daher hier nur erwähnt werden kann.

Die mikroskopische Structur unserer Kleidung ist von M. Rubner[3]) studirt, und dürfte die Kenntniss des von ihm benutzten Verfahrens auch für den praktischen Analytiker von Werth sein. Die Anfertigung mikroskopisch verwendbarer Schnitte unserer Kleidung gelingt natürlich nur nach Einbettung der Stoffe in eine geeignete Härtungsmasse. Zweckmässig wurden kleine Stückchen des Stoffes, etwa 1 *qcm* gross, 24 Stunden in eine Mischung aus gleichen Theilen absoluten Alkohols und Aethyläthers gebracht, nach einiger Zeit in eine dicke zähflüssige Lösung von Celloidin in Aether und Alkohol übertragen und 24 Stunden lang darin liegen gelassen. Der Stoff wurde dann mit einer Pincette herausgehoben und auf einen in die Klemmen des Mikrotoms passenden Kork geklebt unter Benutzung des Celloidins als Klebemittel. Nach wenigen Minuten wird das Celloidin schon so fest, dass man den Kork mit Object in wässrigen Alkohol (60 Alkohol, 40 Wasser) einlegen kann. Bis zum nächsten

1) Journal of Analytical Chemistry **4**, 55.
2) Forschungsberichte über Lebensmittel u. s. w. **1**, 6.
3) Archiv für Hygiene **23**, 1.

Tage hat das Object Schnittconsistenz angenommen und lässt sich mit dem Mikrotom schneiden, falls die Schnitte nicht dünner als 0,05 *mm* sein sollen. Beim Schneiden muss das Messer mit dem verdünnten Alkohol befeuchtet werden. Die Schnitte werden zunächst in wässrigem Alkohol gehalten, dann mit dem Spatel auf den Objectträger übertragen, mit Fliesspapier abgepresst, mehrere Male nach einander jedesmal mit frischem Anilinöl behandelt, schliesslich das Anilinöl mit Xylol ausgewaschen, der Ueberschuss entfernt und in Xylol-Canada-Balsam[1]) eingebettet. Die so hergestellten Präparate wurden photographirt.

Diese Photographien geben hauptsächlich Auskunft über die Gleichartigkeit oder Ungleichheit der Porenvolumina, was wichtig ist, weil von der Art der vorhandenen Hohlräume offenbar ebensowohl die Aufnahmefähigkeit für Wasser als auch die Geschwindigkeit der Luftbewegung innerhalb der Kleidung mit abhängig ist. Ungleiche Porengrössen vertheilen auch den Luftstrom ungleichmässig. Auf die weiteren speciellen Ausführungen des Verfassers kann hier nur hingewiesen werden.

Die Verbrennungsproducte, welche bei Verwendung des Auer-Brenners entstehen, enthalten nach N. Gréhant[2]) ungefähr $^1/_{4300}$ Kohlenoxyd. Die Frage, ob diese Mengen Kohlenoxyd gesundheitsschädlich wirken können, hat Verfasser durch Untersuchung des Blutes eines Hundes zu beantworten gesucht, welcher Stunden lang die Verbrennungsproducte eines Auerbrenners eingeathmet hatte. Das Blut enthielt nach dieser Zeit keine auch nur annähernd toxische Menge Kohlenoxyd. Die Frage ist also zu verneinen.

Zur Prüfung des „präparirten Theers“ hat G. Lunge[3]) ein Verfahren ausgearbeitet. Unter dem Namen »präparirter Theer« kommen im Handel Producte vor, welche durch Mischen von Steinkohlentheerpech mit den minderwerthigen Antheilen der Destillate des Steinkohlentheers erhalten werden.

---

[1]) Für Gewebe aus Pflanzenfasern würde sich Canada-Balsam weniger eignen, weil sein Brechungsexponent zu nahe dem der Cellulose liegt. Ich empfehle in diesem Falle schliessliche Behandlung mit Monobromnaphtalin und Einbetten in Marsson'schen Styrax, welcher in Monobromnaphtalin gelöst ist. Dieses Einbettungsmittel besitzt einen erheblich stärkeren Brechungsexponenten als Cellulose, die Umrisse der letzteren treten also in den Styraxpräparaten viel schöner und deutlicher hervor, mindestens in älteren Präparaten. W. L.

[2]) Comptes rendus **119**, 349.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, S. 449; vom Verfasser eingesandt.

Das specifische Gewicht bestimmt Lunge bei diesen zähflüssigen, allen Geräthen stark anhaftenden und von denselben schwer zu entfernenden Massen mit Hülfe eines Wägegläschens, an dessen soliden Stopfen man sich eine von oben nach unten durchgehende Kerbe von etwa 2 *mm* Breite und Tiefe gefeilt hat. Das gewogene Gläschen wird mit Wasser von 15 ° C. gefüllt, der Stopfen aufgesetzt, das überschüssige Wasser abgetrocknet, gewogen. Alsdann entleert man das Gläschen, trocknet, füllt etwa bis $^2/_3$ mit Theer, stellt das Glas ohne Stopfen etwa 1 Stunde in heisses Wasser, bis alle Luftblasen aus dem ganz dünnen Theer entwichen sind, kühlt auf 15 ° C. ab, wiegt, zur Ermittelung der Theermenge, füllt mit Wasser von 15 ° C. auf und wiegt wieder. Aus den erhaltenen Zahlen kann man das specifische Gewicht leicht in der für Bestimmung desselben bei festen Körpern üblichen Weise berechnen. Die Anwendung des Wägegläschens hat den Vortheil einer leichten Reinigung.

Die Viscosität bestimmt Lunge mit Hülfe des von ihm zu diesem Zwecke erfundenen Theerprüfers. Es ist dies ein Aräometer aus sehr starkem Glase mit einfach cylindrischem Hauptkörper, welcher ohne Einschnürung halbkuglig endet. Dieser Theil ist einschliesslich der unteren und oberen Abgrenzung 100 *mm* lang und besitzt 20 *mm* äusseren Durchmesser. Der verengerte obere spindelförmige Theil ist 225 *mm* lang und 8 *mm* weit. Auf diesem ist, 15 *mm* über dem Ende des conischen Uebergangstheiles zu dem Spindeltheile das specifische Gewicht 1,400 angeschrieben, die specifischen Gewichtszahlen setzen sich nach oben bis 1,050 fort. Diese Scala nimmt im Ganzen eine Länge von 190 *mm* ein; der für die Prüfung wichtigste Scalentheil 1,250 befindet sich 81—83 *mm* vom Ende des conischen Uebergangstheiles. Das Gewicht des ganzen Instrumentes [1]) beträgt etwa 39 *g*. Die Handhabung ist folgende: Man giesst den zu untersuchenden Theer in einen geeigneten Cylinder so hoch, dass nach dem Einsinken des Theerprüfers die Oberfläche des Theers sich nahe der Mündung des Cylinders befindet. Der Theer wird dann mit einem am unteren Ende (wie bei Schmelzpunktsbestimmungen) ringförmig gebogenen Drahte gut durchgemischt, auf 15 ° C. gebracht, der Theerprüfer zunächst bis genau zu dem Scalentheile 1,250 eingetaucht, wieder herausgenommen, 3 Minuten

[1]) Von Glasbläser Ernst Stadelmann, Zürich, Neumarkt, zu 2 Fr. das Stück zu beziehen.

lang abtropfen und dann mit der Secundenuhr in der Hand in den Theer einsinken gelassen. In dem Augenblick, in welchem das Instrument bis zum Scalentheil 1,250 eingesunken ist, liest man die bis dahin verstrichene Secundenzahl ab, lässt wieder 2—3 Minuten abtropfen und wiederholt den Versuch 2—3 mal. Die erhaltenen Ergebnisse sollten bis auf 2—3 Secunden übereinstimmen. Das Mittel derselben in Secunden entspricht den Viscositätsgraden des Untersuchungsobjectes bei 15 ° C. beziehungsweise der Versuchstemperatur. Wenn das Instrument sich schief stellt und an die Wand des Cylinders anstösst, so bringt man es durch sanften Seitenschub ohne jeden Druck nach unten in senkrechte Lage, was keinen merklichen Fehler verursacht.

In vielen Fällen werden die Bestimmungen des specifischen Gewichtes und der Viscosität genügen. Ist dies jedoch nicht der Fall, so wird auch noch eine Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile ausgeführt werden müssen. Mit Rücksicht auf den hohen Siedepunkt der hier in Betracht kommenden Körper führt die Bestimmung der bei einer bestimmten Temperatur übergehenden Bestandtheile hier nicht zum Ziele. Lunge destillirt daher 100 *g* des Theers aus einer schwer schmelzbaren, mit Asbestpapier umwickelten tubulirten Retorte über freiem Feuer bis eine bestimmte Menge Destillat gewonnen ist, welches man in einem graduirten Cylinder auffängt. Hierauf bestimmt man das specifische Gewicht des Destillates sowie nach völligem Erkalten und Zerschlagen der Retorte das specifische Gewicht und den Erweichungspunkt[1]) des zurückbleibenden Pechs. Wenn der erste Versuch nicht ein normales mittelhartes Pech als Rückstand ergibt, so wiederholt man ihn, indem man den Umständen entsprechend etwas mehr oder weniger weit destillirt. Dieser zweite, jedenfalls aber ein dritter Versuch wird sicher zum gewünschten Ziele führen.

Zum besseren Verständniss der Methode lasse ich eines der von Lunge angeführten Beispiele mit den eigenen Worten des Verfassers folgen.

»Theer A. 1. Man beschickt die vorher tarirte Retorte, indem man den (nöthigenfalls durch Erwärmen dünnflüssig gemachten) Theer durch einen Trichter in den Tubulus eingiesst und schliesslich auf einer 0,05 *g* anzeigenden Wage bis 100 *g* geht. Abdestillirt werden 50,2 *cc* Oel, vom specifischen Gewicht 1,063, also 53,4 Gewichts-Procente vom

[1]) Nach Lunge's „Steinkohlentheer und Ammoniak", 3. Aufl., S. 259.

Theer. Das Pech hat das specifische Gewicht 1,2938 bei 23°, ist im Bruch mattglänzend und zeigt in siedendem Wasser (98°) noch keine Erweichung, ist also entschieden hartes Pech, was die Kauprobe bestätigt.

2. Abdestillirt 44 *cc* Oel, vom specifischen Gewicht 1,040 = 45,7 Gewichts-Procente. Das Pech hat das specifische Gewicht 1,2852 bei 20°, ist bei 73 bis 75° schwer knetbar, bei 90° stark erweicht, bei 98° geschmolzen, also immer noch etwas zu hart; Kauprobe auch noch = Hartpech.

3. Abdestillirt 40 *cc* vom specifischen Gewicht 1,041, also 41,6 Gewichts-Procente. Das Pech hat das specifische Gewicht 1,2704 bei 23°; es zeigt sich bei der Kauprobe mittelhart, ist bei 50° schwer knetbar, bei 60° gut erweicht und fällt bei 80° vom Draht herab. Es ist also eher etwas weniger als mittelhart.

Ich würde demnach sagen, dass dieser präparirte Theer etwa aus 43,5 Gewichts-Procenten Oel (als Mittel der Proben 2 und 3) und 56,5 Gewichts-Procenten mittelhartem Pech besteht, das wir als »Normalpech« bezeichnen wollen (Erweichung bei etwa 60°, Schmelzpunkt etwa 90°).«

Ueber Twitchell's Methode zur Bestimmung von Harz in Seife haben Thomas Evans und J. E Beach[1]) nähere Mittheilungen gemacht. Twitchell's[2]) gewichtsanalytische Bestimmung wird ausgeführt, indem man 2—3 *g* der zu untersuchenden Mischung aus Fettsäuren und Harz im Kölbchen mit Hülfe ihres zehnfachen Volumens absoluten Alkohols löst, und unter Kühlung des Kolbens[3]) einen mässigen Strom trocknes Salzsäuregas hindurchleitet. Letzteres wird rasch absorbirt und nach etwa 45 Minuten scheiden sich die gebildeten Ester an der Oberfläche der Flüssigkeit ab, es wird keine weitere Salzsäure absorbirt. Man nimmt den Kolben aus dem Kühlwasser, lässt zur besseren Vollendung der Reaction noch eine halbe Stunde stehen[4]), ver-

---

[1]) American chemical Journal **17**, 59.

[2]) Journal of anal. appl. chem. **5**, 373.

[3]) Die Temperatur darf nach den Untersuchungen der erstgenannten Verfasser nicht über 20° C. steigen, da sonst Verluste durch Zersetzung zu befürchten sind; am besten thut man ein Stück Eis in's Kühlwasser.

[4]) Jedenfalls nicht über Nacht, da sonst Verlust durch Zersetzung eintritt. Ein grösserer Verlust trat ein, wenn der Alkohollösung vor der Behandlung mit Salzsäuregas etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, oder wenn statt des Aethylalkohols Methylalkohol verwendet wurde (Evans und Beach).

dünnt mit etwa dem fünffachen Volumen Wasser und kocht bis die saure Lösung klar ist, das heisst die Ester und das Harz sich in einer Schicht an der Oberfläche gesammelt haben. Dann wird Petroläther zugegeben, das Ganze in einen Scheidetrichter übergeführt, der Kolben mit Petroläther ausgewaschen, die saure Lösung abgezogen [1]) und die Petrolätherlösung, deren Volumen etwa 50 *cc* betragen soll, einmal mit Wasser gewaschen, darauf mit einer Lösung von 5 *g* Aetzkali in 5 *cc* Alkohol und 50 *cc* Wasser geschüttelt. Das Harz wird hierbei augenblicklich verseift, geht in die wässrige Lösung und die beiden Schichten scheiden sich vollständig. Die Lösung der Harzseife wird abgelassen. Zur Vermeidung von Verlusten muss man die Petrolätherlösung nach den von Evans und Beach bestätigten Beobachtungen Lewkowitsch's [2]) zuerst wiederholt mit einem erheblichen Ueberschuss verdünnter Aetzkalilösung, schliesslich mit Wasser waschen. Die vereinigten Harzseifelösungen werden mit Säure zersetzt, das abgeschiedene Harz in irgend einer Weise gesammelt, getrocknet und gewogen.

Twitchell's maassanalytische Methode ist ähnlich, doch wird der Inhalt des Kolbens, in welchem die Behandlung mit Salzsäuregas stattfand, unter Anwendung von Aethyläther statt Petroläther in den Scheidetrichter gespült und die Aetherlösung mit Wasser gewaschen, bis die Waschwasser nicht mehr sauer reagiren. Alsdann werden der Aetherlösung 50 *cc* neutraler Alkohol zugegeben und die Menge der Harzsäuren [3]) mit Normalnatron acidimetrisch bestimmt. Schon Lewkowitsch fand bei Anwendung des gewichtsanalytischen Verfahrens einen Verlust von 10—15 % Harz, während Evans und Beach mit dem maassanalytischen Verfahren unter Anwendung des Twitchell'schen Moleculargewichts 346 bei Mischungen bekannter Zusammensetzung etwas zu hohe Ergebnisse für den Harzgehalt gewannen. Evans und Beach fanden die Ursache dieses Fehlers hauptsächlich in einem Gehalte der ihnen zu Gebote stehenden Harze an unverseifbarer Substanz. Während

---

[1]) Nach Lewkowitsch enthält diese saure Lösung noch eine nicht unbeträchtliche Menge Harz, welche durch Ausschütteln mit Aethyläther gewonnen werden kann.

[2]) J. Soc. Chem. Ind. **12**, 503; Chem. Centralbl. 1893, II. S. 340.

[3]) Die Methode beruht darauf, dass die in absolutem Alkohol gelösten Fettsäuren durch Behandlung mit Salzsäuregas esterificirt werden, während Harz beziehungsweise Harzsäuren sich in der angegebenen Weise nicht esterificiren lassen. Das Moleculargewicht des Harzes gibt Twitchell zu 346 an.

die Verseifungszahlen der abgeschiedenen Harzsäuren 312,4—319,7, im Mittel ihrer Versuche mit 5 verschiedenen Harzen 316 betrugen, ergaben sich für die verwendeten Harze selbst die Verseifungszahlen 328,9—347,5, beziehungsweise ein Gehalt von 7,34—9,00 % unverseifbarer Substanz. Letztere bleibt bei den Fettsäureestern, entzieht sich also der Wägung. Wendet man bei Twitchell's Verfahren nur Harz an, so kann man durch Verdunsten der Petrolätherlösung den unverseifbaren Antheil desselben [1]) direct isoliren und zur Anschauung bringen.

Chinesisches Insectenwachs, welches von dem auf der chinesischen Esche lebenden Coccus ceriforus Fabr. producirt wird, zeichnet sich nach Gehe & Co.[2]) durch weisses, krystallinisches, walrathähnliches Gefüge aus und besitzt einen Schmelzpunkt von 82—83° C. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,926 bei 15° C. (nicht 0,970 wie bisher angegeben). In China soll dieses Wachs einen bedeutenden Handelsartikel ausmachen und hauptsächlich zur Herstellung von Kerzen verwendet werden.

Die Prüfung des Chloroforms ist so vielseitig und eingehend bearbeitet worden, dass sich kaum Neues über dieselbe sagen lässt. E. R. Squibb[3]) hat sich nun der Mühe unterzogen, in einer sehr umfassenden Anweisung alles Brauchbare zusammenzustellen und gleichzeitig die Ausführung der Proben so genau zu beschreiben, dass seine Arbeit bei der grossen Wichtigkeit des Gegenstandes auch diesseits des Oceans von besonderem Interesse sein dürfte. Ich lasse seine Anweisung zur Prüfung des Chloroforms nachstehend folgen:

1. In einem 50 *cc* haltigen, getheilten, mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Cylinder werden 10 *cc* Chloroform und 20 *cc* Wasser etwa 5 Minuten lang stark geschüttelt. Nach vollständigem Absetzen der Flüssigkeiten werden für jede Prüfung etwa 5 *cc* des Wassers in ein 10 *cc* haltiges Reagensglas gegossen, mit Lackmuspapier geprüft und dann etwa 4 Tropfen Silbernitratlösung hinzugesetzt. Dann wird mit einem reinen Glasstäbchen umgerührt. Fast jedes Chloroform und das meiste destillirte Wasser werden eine mehr oder weniger wahrnehmbare geringe Opalisirung verursachen, da diese Probe eine überaus scharfe ist. Ist dieselbe aber deutlich ausgeprägt, auch bei der Quer-

---

1) Jedenfalls ein Resinotannol. W. L.

2) Handelsbericht, April 1895, S. 9.

3) Pharm. Rundschau **11**, 152; durch Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 544.

durchsicht der Flüssigkeitssäule, so bekundet diese Reaction die eingetretene Zersetzung und daher die Unbrauchbarkeit des Chloroforms für anästhetische Zwecke.

In das gut ausgespülte Reagensglas werden dann weitere 5 *cc* des Chloroformwassers gegossen und etwa 1 *cc* Jodkaliumlösung hinzugefügt. Eintretende gelb-grünliche Färbung zeigt die Gegenwart von freiem oder lose gebundenem Chlor an und der Grad der Färbung die geringe oder grosse Menge desselben.

Da die Entstehung von Chlorwasserstoff als ein Zersetzungproduct des Chloroforms durch Luft und Licht allgemein angenommen wird, so lässt Probe 1 derartige Zersetzung mit maassgebender Sicherheit erkennen.

2. In einem 50 *cc* haltigen graduirten, mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder werden 40 *cc* Chloroform mit 4 *cc* farbloser, concentrirter Schwefelsäure 20 Minuten lang stark geschüttelt. Nach 15 Minuten Stehen soll eine vollständige Trennung der beiden Flüssigkeiten eingetreten sein; beide sollen völlig klar und die Säure nahezu farblos geblieben sein. Wenn der Cylinder an ein Fenster mit zerstreutem Tageslicht gestellt und aus der Entfernung von 4—5 *m* betrachtet wird, so soll eine Farbenschattirung zwischen den beiden Flüssigkeiten nicht oder kaum wahrnehmbar sein. Die Farbe der Säureschicht wechselt indessen auch bei gutem Chloroform meistens zwischen einem matten Grau oder gelblichen Braun oder Braungelb. Diese Färbung soll aber über die einer hellen Moselweinfarbe nicht hinausgehen. In Betracht zu ziehen ist aber, dass zufällig hinzugekommene Staub- oder Korktheilchen bei dem Verschluss der Aufbewahrungsflasche durch Korkstöpsel diese Färbung herbeiführen oder deren Intensität vermehren können. Dieselbe soll daher an sich, ohne Berücksichtigung der anderen Prüfungsweisen, nicht als maassgebend für die Qualitätsbeurtheilung gelten. Auch ist der Durchmesser der Flüssigkeitssäule im Cylinder zu berücksichtigen; derselbe soll nicht geringer als 1 *cm* sein, oder, wenn von oben beobachtet, mindestens 3 *cm* Tiefe haben. Ueber 20 Minuten soll die Schüttelung nicht dauern und die weitere Einwirkung der beiden Flüssigkeiten nicht über 15 Minuten, weil durch den Einfluss von Licht und Luft weitere Zersetzung eintritt.

3. Mittelst einer in 5 *cc* graduirten Pipette werden 2 *cc* der Schwefelsäure von Probe 2 in ein etwa 25 *cc* haltiges Reagensglas übertragen und etwa 5 *cc* Wasser hinzugefügt. Bei der eintretenden Erwärmung wird der Geruch der Mischung sofort geprüft. Ein solcher tritt immer auf;

bei gutem Chloroform ist dieser schwach wein- oder fruchtätherartig, angenehm und mit dem Erkalten der Mischung schnell verschwindend. Nicht selten erinnert der Geruch aber auch an den von Kautschuk oder Guttapercha und ist eben so schnell vorübergehend, ohne dass damit ein nachtheiliger Rückschluss auf die Güte des Chloroforms zulässig ist, wenn die anderen Proben solche bestätigen.

Die Flüssigkeit soll aber stets klar und nahezu farblos sein. Geringe Trübung und reizender oder unangenehmer Geruch bei der Mischung würden verdorbenes Chloroform bekunden.

4. Die bei der vorigen Prüfung erhaltene Lösung wird mit 10 *cc* Wasser weiter verdünnt und soll bei dem Umrühren mittelst eines Glasstabes klar und farblos verbleiben und ebenso nach dem Zusatze von 4 Tropfen Silbernitratlösung. Eine kaum wahrnehmbare Verminderung der Klarheit wird damit meistens eintreten, dieselbe soll aber die Grenze einer Opalisirung nicht erreichen.

5. 10 *cc* des mit Schwefelsäure in Probe 2 ausgeschüttelten Chloroforms werden in einem 50 *cc* haltigen, mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Cylinder mit 20 *cc* destillirtem Wasser gut durchgeschüttelt. Nach dem Absetzen werden 10 *cc* der auf dem Chloroform schwimmenden Wasserschicht in einem Reagensglas mit 4 Tropfen Silbernitratlösung mittelst eines Glasstabes gemischt. Die Klarheit der Flüssigkeit soll unvermindert bleiben.

6. 5 *cc* des zu prüfenden Chloroforms werden in einem etwa 10 *cc* haltigen Reagensglas mit 3—4 *cc* klarem Barytwasser mittelst einer Pipette überschichtet und das Glas sogleich mit einem Korke geschlossen. Das nahezu volle Glas wird dann in einem dunklen Raume aufgestellt. Zersetztes oder im Begriffe der Zersetzung befindliches Chloroform verursacht an der Grenzlinie der beiden Flüssigkeiten durch die Bildung von Baryumcarbonat schnell eine Trübung.

Bei einem noch nicht in Zersetzung befindlichen Chloroform bleibt bei dieser Prüfung die Berührungszone für 5 bis 6 Stunden völlig klar; nach dieser Zeitdauer tritt aber oft eine bei scharfer Beobachtung wahrnehmbare geringe Opalisirung an der Grenzschicht ein, welche innerhalb weiterer 6 Stunden sich aber kaum wahrnehmbar verstärkt. Hat aber eine Zersetzung begonnen, so tritt die Reaction sogleich oder innerhalb 3 bis 4 Stunden ein. In diesem Falle würde diese Prüfung an sich überflüssig sein, weil schon der Geruch des Chloroforms und die

zuvorigen Prüfungen für dessen Untauglichkeit hinreichenden Beleg ergeben haben.

7. Ein gewöhnlicher Teller wird so weit erwärmt, dass man ihn noch in der Hand halten kann, auf den Boden wird dann eine zuvor passend gross geschnittene Scheibe Filtrirpapier gelegt und 20 *cc* Chloroform darauf gegossen. Durch wechselnde Neigung des Tellers wird dann die Ausbreitung und Verdampfung des Chloroforms befördert. Durch Zersetzung entstandene irritirende Gerüche werden alsdann im letzten Stadium der Verdampfung wahrgenommen und sind auch besonders zuletzt nach dem Verschwinden des Chloroformgeruches durch die zum Husten reizende Ausdünstung erkennbar. Ganz reines, selbst alkoholfreies Chloroform gibt dann momentan einen angenehm weinätherartigen Geruch. Bei mehrmaliger Wiederholung dieser Probe mit frischer Papierscheibe ist dieselbe sehr charakteristisch. Die Wahrnehmung eines stärkeren, irritirenden, nicht schnell vorübergehenden Geruches genügt allein schon zur Beanstandung eines für anästhetischen Gebrauch bestimmten Chloroforms.

Ueber Edelmetallverluste während des Abtreibens bei verschieden hohen Temperaturen hat Richard Oehmichen[1]) einige Versuche mitgetheilt. Aus denselben geht hervor, dass, sonstiges exactes Arbeiten vorausgesetzt, nur die Ergebnisse solcher Versuche genau sind, bei welchen das Abtreiben in den Temperaturgrenzen der Glättebildung stattgefunden hat. 620° (Schmelzpunkt des Aluminiums) ist eine geeignete, 900° bereits eine zu hohe Temperatur, bei welch letzterer die Ergebnisse zu niedrig ausfallen.

Zur maassanalytischen Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten hat C. Glaser[2]) auf Grund der Methoden von A. Emmerling[3]), sowie von Kalmann und Meissels[4]) ein an die officielle amerikanische Vorschrift sich anlehnendes Verfahren ausgearbeitet. Hauptbedingung zur Erzielung genauer Ergebnisse ist der Zusatz eines Ueberschusses von genau neutralem Calciumchlorid nach Einstellung auf den Neutralitätspunkt mit Methylorange. Störend wirken die Anwesenheit von viel Eisen- und Thonerdesalzen, sowie gewisse

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 723.
2) Chemiker-Zeitung **18**, 1533; vom Verfasser eingesandt.
3) Diese Zeitschrift **26**, 244.
4) Ebendaselbst **33**, 764.

organische Substanzen, wodurch die Ergebnisse leicht etwas zu hoch ausfallen. Zur Ausführung einer Bestimmung verfährt man folgendermaassen:

2 *g* Superphosphat werden mit viel Wasser wiederholt angeschlämmt und nach mehrfacher Decantation auf dem Filter ausgewaschen bis 250 *cc* Filtrat erhalten sind. 50 *cc* Filtrat = 0,4 *g* Superphosphat werden nach Zusatz von 2 Tropfen Methylorangelösung mit $^1/_{10}$ Normal-Natron titrirt bis die saure Reaction vollständig verschwunden ist. Dieser Punkt ist nicht ganz leicht zu treffen. Alsdann setzt man neutrale Chlorcalciumlösung zu, worauf bei Gegenwart von Eisen- und Thonerdesalzen ein geringer Rückschlag zur sauren Reaction erfolgt, der aber nicht berücksichtigt werden darf. Dann setzt man 5 Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und titrirt mit Zehntel-Normal-Alkali bis alkalische Reaction eben durch die ganze Flüssigkeit bemerkbar wird. Dieses ist der richtige Endpunkt. Die alkalische Reaction verschwindet bald wieder und man kann bis zum Bleiben derselben noch mehrere Zehntel Cubikcentimeter Alkali zusetzen; man schiesst damit jedoch über das Ziel hinaus. Um ganz scharfe Ergebnisse zu erhalten, ist anzurathen, die Flüssigkeit in einem hohen Becherglase in starke Rotation zu versetzen und darin zu erhalten, bis alkalische Reaction zum ersten male eintritt. Man liest nun schnell ab und versichert sich durch Zusatz von noch einigen Zehntel Cubikcentimeter Lauge, dass man sich über den Endpunkt nicht getäuscht hat. An trüben Tagen empfiehlt es sich, die Lösung durch gesammeltes Licht (grosse volle Spritzflasche) zu beleuchten.

Jeder Cubikcentimeter Natronlauge entspricht im ersten Theile der Titrirung (Methylorange) 7,1 *mg* Phosphorsäure, im zweiten (Phenolphtaleïn) 3,55 *mg*. Bei Anwendung grösserer Substanzmengen, wie von Kalmann und Meissels angegeben, dürfte sich allerdings die Anwendung von Halbnormal-Natron empfehlen. Die Farbenumschläge sind dann kräftiger und deutlicher. In 20 Proben Superphosphat wurden nach obiger Methode im Durchschnitt gefunden 21,345 %, gewichtsanalytisch 21,256 % wasserlösliche Phosphorsäure.

Es wurde auch versucht, die Gesammtphosphorsäure nach vorheriger Einstellung auf den Methylorangepunkt maassanalytisch zu bestimmen. Man erhielt hierbei durchschnittlich 16,65 %, gewichtsanalytisch 15,50; in einzelnen Fällen waren die Unterschiede jedoch zu gross, auch waren die Endreactionen nicht immer mit der wünschenswerthen Schärfe zu erkennen.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Bestimmung des Stickstoffs im Harn mit unterbromigsaurem Natron. Henninger[1]) hat vor Jahren eine Abänderung des Kjeldahl'schen Verfahrens angegeben, bei welcher nach erfolgter Zersetzung mit rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von Quecksilber das entstandene Ammoniak mit Bromlauge in Stickstoff übergeführt und als solcher gemessen wird. Vor Zusatz der Hypobromitlösung soll mit Natronlauge bis nahe zur neutralen Reaction versetzt, dann von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt werden. Wie H. Moreigne[2]) zeigt, kann jedoch dieser Niederschlag merkliche Mengen Stickstoff (in Form von Tetramercurammoniumsulfat) enthalten. Soll daher die volumetrische Stickstoffbestimmung auf die nach Kjeldahl erhaltene Zersetzungsflüssigkeit Anwendung finden, so muss der Quecksilberzusatz unterbleiben.

M. G. Mercier[3]) und G. Cavallero[4]) haben neue Apparate zur Bestimmung des Stickstoffs im Harn mittelst Bromlauge angegeben, auf die hier nur hingewiesen werden kann.

Bestimmung des Harnstoffs. B. Schöndorff[5]) hat die von Pflüger und L. Bleibtreu[6]) zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn angegebene Methode auch für Blut verwendbar gefunden. Bei Untersuchung von Organen lieferte sie jedoch unrichtige und zwar zu hohe Werthe, anscheinend wegen Anwesenheit von stickstoffhaltigen durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen, die bei dem angewandten Verfahren (Erhitzen mit Phosphorsäure auf 230°) Ammoniak abspalten. Schöndorff hat darum eine Anzahl von stickstoffhaltigen Substanzen, deren Vor-

---

1) Compt. rend. de la soc. de biologie 1884, S. 474. Ganz ähnliche Vorschläge machten später Bayrac (Thèse, Lyon 1887, S. 58), sowie Petit und Monfet (Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, S. 297).

2) Bull. de la soc. chim. de Paris [3] **11**, 959. Vergl. auch die Reclamation von Bayrac, ebenda S. 1139.

3) Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **2**, 11. Auch Chem. Centralblatt 1895, II, S. 410.

4) Deutsche medic. Wochenschrift **21**, 548.

5) Archiv f. d. gesammte Physiologie von E. Pflüger **54**, 423 und **62**, 1.

6) Diese Zeitschrift **28**, 379.

kommen in thierischen Geweben nachgewiesen ist oder vermuthet werden kann, in Betreff ihrer Zersetzbarkeit durch Phosphorsäure bei 230 und 150 ^{0}, sowie auf ihr Verhalten bei dem Bunsen'schen Verfahren, endlich in Betreff ihrer Fällbarkeit durch Phosphorwolfram-Salzsäure und ihrer Unlöslichkeit in absolutem Alkohol untersucht. Dabei ergab sich, dass Harnstoff schon beim Erhitzen auf 150 ^{0} mit Phosphorsäure oder mit alkalischer Chlorbaryumlösung gänzlich zerlegt wird, während die Amidosäuren (untersucht wurden: Glykocoll, Alanin, Leucin, Sarkosin, Asparaginsäure, Taurin, Tyrosin, m-Amidobenzoësäure) dabei keine nennenswerthe Spaltung erfahren. Harnsäure, Allantoin, Caffeïn, Xanthin, Guanin und Kreatinin werden zwar von Phosphorsäure und Baryt angegriffen, sind aber theils in absolutem Alkohol unlöslich (Harnsäure, Allantoin, Xanthin, Guanin), theils vollkommen durch Phosphorwolfram-Salzsäure fällbar (Harnsäure, Caffeïn, Xanthin, Guanin, Kreatinin) [1]. Kreatin ist in kaltem absolutem Alkohol etwas, wenn auch nur wenig löslich (1 Theil auf 9410 Theile) und durch Phosphorwolfram-Salzsäure nicht fällbar, kann aber durch zehnstündiges Erwärmen mit verdünnter Essigsäure zu etwa $^3/_4$ in das durch Phosphorwolframsäure fällbare Kreatinin übergeführt werden. Beim Erhitzen mit Phosphorsäure auf 150 ^{0} gibt es 1 Molecül, beim Erhitzen mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung 2 Molecüle Ammoniak ab.

Auf Grund dieser Befunde gibt Schöndorff zunächst eine Vorschrift zur Bestimmung des Harnstoffs im Blut und anderen thierischen Flüssigkeiten, welche sich von jener Pflüger's und Bleibtreu's, über die seinerzeit berichtet wurde, wesentlich nur durch die niedriger gewählte Zersetzungstemperatur — Erhitzen der mit Phosphorsäure versetzten Lösung durch $4^1/_2$ Stunden auf 150 ^{0} — unterscheidet.

Zur Bestimmung des Harnstoffs nach Bunsen wird ein Volum der nach derselben Vorschrift erst mit Phosphorwolfram-Salzsäure ausgefällten, dann mit Kalkpulver alkalisch gemachten und abfiltrirten Flüssigkeit mit der gleichen Menge alkalischer Chlorbaryumlösung [2]) versetzt. Von der nach 24 Stunden abfiltrirten Flüssigkeit werden je 15 *cc* in mit 4—5 *g* Chlorbaryum beschickten Einschmelzröhren $4^1/_2$ Stun-

---

[1]) Da manche Phosphorwolfram-Salzsäure auch Harnstoff fällt, muss die verwendete Lösung nach dieser Richtung geprüft werden.

[2]) Zu 1 Liter gesättigter Chlorbaryumlösung werden 15—20 *cc* Natronlauge (1 : 34) hinzugefügt.

den auf 150° erhitzt. In der Flüssigkeit wird vor und nach dem Erhitzen die Kohlensäure gasometrisch bestimmt und die beim Erhitzen entstandene Menge der Berechnung des Harnstoffs zu Grunde gelegt[1]).

Bei Bestimmung des Harnstoffs in Organen wird eine möglichst grosse Menge des fein zerkleinerten Organbreis mit dem fünffachen Gewicht Alkohol innig gemischt, 48 Stunden stehen gelassen, abfiltrirt, der Rückstand nochmals mit gewöhnlichem und zuletzt mit absolutem Alkohol in eine Reibschale verrieben und ausgepresst. Die vereinigten Auszüge liefern, mit Essigsäure angesäuert und bei 50—60° eingedampft, einen Syrup, der mit absolutem Alkohol aufgenommen wird. Die Lösung wird bei niederer Temperatur eingedunstet, dann mit warmem Wasser aufgenommen, mit Phosphorwolfram-Salzsäure gefällt und im Uebrigen wie oben behandelt.

Nachweis von Pentosen im Harn. Die von E. Salkowski und Jastrowitz[2]) im Menschenharn beobachtete neue Zuckerart hat sich bei weiterer Untersuchung als eine Pentose erwiesen. Seitdem hat sich das Vorkommen von Pentose im Harn als ein nicht ganz seltenes herausgestellt. Enthält ein Harn blos Pentose und keine Dextrose, so ist er optisch inactiv, löst bei Anstellung der Trommer'schen Probe verhältnissmässig wenig Kupferoxyd und lässt erst bei längerem Erhitzen Reduction unter Gelbfärbung erkennen. Oft bleibt Oxydulausscheidung aus. Die Reaction mit Nylander's Reagens tritt sehr schwach auf. Zur vorläufigen Prüfung auf Pentose und zwar auch in dextrosehaltigem Harn eignet sich die von Tollens empfohlene Phloroglucinreaction, welche nach E. Salkowski[3]) zweckmässig in folgender Weise angestellt wird. Man löst etwas Phloroglucin unter Erwärmen in 5—6 *cc* rauchender Salzsäure auf, so dass ein kleiner Ueberschuss ungelöst bleibt, theilt in zwei annähernd gleiche Theile und setzt nach dem Erkalten der einen Hälfte $^1/_2$ *cc* des zu prüfenden Harns, der anderen eben so viel eines ungefähr gleich concentrirten normalen Harnes zu. Taucht man beide Proben in siedendes Wasser, so zeigt der pentosehaltige Harn in wenig Augenblicken einen intensiv rothen oberen Saum, von dem sich die Färbung allmählich nach unten verbreitet, während

1) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 600.

2) Diese Zeitschrift **31**, 724.

3) Centralblatt f. die medicin. Wissenschaften 1892, S. 594. — Vergl. auch Berliner klin. Wochenschrift **32**, 364.

normaler Harn seine Farbe nicht merklich oder nur unbedeutend verändert. Die pentosehaltige Probe zeigt dann, spectroskopisch untersucht, einen Absorptionsstreifen zwischen D und E. Wird die Probe mit dem gleichen Volum Wasser und dem doppelten Volum Amylalkohol versetzt und geschüttelt, so geht der Farbstoff in den Amylalkohol über. Nach Vergleichsversuchen mit Harn, dem Arabinose zugesetzt war, tritt die Tollens'sche Reaction bei einem Gehalt von 0,5 % Pentose stark, von 0,2 % sehr deutlich, von 0,1 % eben wahrnehmbar auf. Im Falle die Reaction deutlich ausfiel, kann der weitere Nachweis der Pentose durch Darstellung des Pentosazons und Schmelzpunktsbestimmung (159 °) geführt werden.[1])

Nach Erfahrungen von E. Külz und J. Vogel[2]) sind Pentosen im Harn von Diabetikern schwerer Form und bei Pankreas- und Phlorizindiabetes der Thiere ein gewöhnliches Vorkommniss. Eine Trennung derselben von Dextrose durch Gährung erwies sich als unthunlich, da, wenigstens bei Verwendung von Bierhefe, die Pentose mit vergohr. Hingegen gelang sie auf Grund der ungleichen Löslichkeit der Osazone. Das Pentosazon löst sich schon bei 60 °, während bei dieser Temperatur (nicht aber bei 100 °) Glukosazon so gut wie unlöslich ist. Wird daher in einem pentosehaltigen diabetischen Harn mit Phenylhydrazin ein Gemenge beider Osazone erhalten, so gibt dieses beim Ausziehen mit Wasser von 60 ° nur Pentosazon ab, das durch Umkrystallisiren rasch auf den richtigen Schmelzpunkt gebracht werden kann. Sowohl nach Salkowski's als Külz' und Vogel's Erfahrungen steht die Harnpentose der Xylose am nächsten.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Ueber die Giftigkeit zinkhaltigen Wassers für Fische hat Ed. v. Raumer[3]) einige Versuche angestellt, da die bisherigen Angaben sich widersprechen. Nach Richet z. B. wirkt bereits ein Gehalt

[1]) Vergl. Salkowski u. Jastrowitz a. a. O.
[2]) Zeitschrift f. Biologie **32**, 185.
[3]) Forschungsberichte über Lebensmittel u. s. w. **2**, 17.

von 0,0084 *g* Zink pro Liter in Form von Zinkchlorid für Fische nach 48 Stunden giftig, während Jurisch nach Versuchen von Weigelt behauptet, dass Schleien einen Gehalt von 1 *g* Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7 H_2O$) pro Liter eine Stunde lang, Hechte dieselbe Lösung 10 Minuten lang vertragen ohne Schaden zu nehmen. Raumer fand nun, dass Weissfische von etwa 250 *g* Körpergewicht in einer Zinklösung, welche 0,5 *g* Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7 H_2O$) im Liter enthielt, sogleich sehr unruhig wurden, nach einer Stunde matt auf der Seite und nach einer weiteren Viertelstunde auf dem Rücken schwammen. Nach anderthalbstündigem Verweilen in der Zinklösung war nur noch schwache Athmung zu beobachten, und konnten sich die Thiere, in fliessendes Wasser gebracht, nicht mehr erholen. Bei einem weiteren Versuche mit 2 Weissfischen von etwa 100 *g* Körpergewicht und je 10 *l* einer Lösung, welche 0,25 *g* $ZnSO_4 + 7 H_2O$ im Liter enthielt, zeigten die Fische nach anderthalb Stunden noch keine auffallenden Erscheinungen, nach 2 Stunden schwammen dieselben auf der Seite und waren nach $2^1/_2$ Stunden verendet. Hiernach wirkt Zinkvitriol, selbst in sehr geringen Mengen, stark giftig auf Fische.

Die Giftwirkung verschiedener Alkohole auf Pflanzen und niederste Thiere ist von M. Tsukamoto[1]) studirt worden. Er fand, dass die Giftwirkung der gesättigten Alkohole auf Organismen der verschiedensten Art steigt mit Zunahme der Kohlenstoffatome im Molecül, also mit dem Moleculargewicht. Isomere Alkohole wirken nicht gleich intensiv, Isopropylalkohol ist giftiger als Propylalkohol. Allylalkohol ist viel giftiger als die gesättigten Alkohole, was mit Meissner's Untersuchungen an Warmblütern übereinstimmt.

Die ungesättigten Alkohole wirken wahrscheinlich durch chemischen Eingriff in die labilen Atomgruppen des lebenden Protoplasma's und daher ganz verschieden von den gesättigten Alkoholen, welche lediglich durch Uebertragung eines gewissen Bewegungszustandes (katalytisch) wirken dürften.

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel u. s. w. 2, 18.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **H. Bayerlein.**

Eine Neuberechnung der Atomgewichte aus den von Stas ausgeführten Bestimmungen hat J. Thomsen[1]) vorgenommen. Die gefundenen Werthe sind auf O = 16 bezogen. Der Verfasser hat zuerst das Atomgewicht des Silbers bei fünf von einander unabhängigen Methoden aus dem Verhältniss von Sauerstoff zu Silber zu 107,9299 ermittelt. Hieraus berechnete er die Atomgewichte für Chlor, Brom und Jod und aus diesen Zahlen die der übrigen in nachstehender Tabelle aufgeführten Elemente. In der Tabelle sind auch die von Stas und von van der Plaats[2]) angegebenen, ebenfalls aus den Stas'schen Bestimmungen berechneten, Werthe enthalten.

Berechnet man mit den Thomsen'schen Werthen aus dem Verhältniss $NH_3 : HCl$ die Grösse des Wasserstoffatomgewichtes, so ergibt sich dieses zu 0,9992.

	Stas	Thomsen	van der Plaats
Silber	107,930	107,9299	107,9244
Chlor	35,457	35,4494	35,4565
Brom	79,952	79,9510	79,9548
Jod	126,850	126,8556	126,8494
Schwefel	32,074	32,0606	32,0590
Blei	206,934	206,9042	206,9308
Kalium	39,1425	39,1507	39,1403
Natrium	23,0455	23,0543	23,0443
Lithium	7,022	7,0307	7,0235
Stickstoff	14,055	14,0396	14,0519

Das Atomgewicht des Tellurs, welches von B. Brauner bei seiner früheren Untersuchung[3]) zu 127,6 angegeben wurde, hat derselbe[4]) nach erneuerter Berechnung und nach Reduction auf den luftleeren Raum zu 127,71 gefunden.

1) Zeitschrift für physikal. Chem. **18**, 726; durch Journal of the chemical society **66**, 310.

2) Vergl. diese Zeitschrift **26**, 275.

3) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 740.

4) Chem. News **71**, 196.

Da dieser Werth um 0,86 höher ist, als das Atomgewicht des Jodes, und das Tellur nach seiner Stellung im periodischen System ein Atomgewicht von 123—125 haben müsste, so glaubt der Verfasser, dass das Tellur kein einfacher, als Element zu betrachtender, Körper sei. Er stützt diese Behauptung auf die bei seinen Arbeiten gemachten Beobachtungen. Gefälltes und in einem Strom eines inactiven Gases getrocknetes Tellur ergab nämlich ein höheres Atomgewicht, als im Wasserstoffstrom sublimirtes Tellur; weiter verweist er auf die Eigenschaften und Zusammensetzung des Dibromids, auf die schwankenden Resultate, welche bei der Synthese des Dioxydes, des basischen Sulfates und gewisser Metalltelluride erhalten wurden und endlich auf das Verhalten der Lösungen der tellurigen Säure und der Tellursäure gegen Schwefelwasserstoff.

Brauner hat neuerdings eine grössere Menge Tellur nach der früher beschriebenen Methode sorgfältig gereinigt, daraus das Natriumsulfotellurat dargestellt und dieses fractionirt gefällt. Bei der Ermittelung des Gehaltes an Tellurdioxyd nach der Permanganatmethode[1]) ergaben sich Differenzen in den Aequivalentwerthen, die aber durch Beimengungen von geringen Mengen von Quecksilber, Thallium, Wismuth und Kupfer einerseits und von Antimon und Arsen andererseits verursacht waren und die durch weitere Reinigung der mittleren Fractionen beseitigt wurden. Der Verfasser fand jedoch im Laufe der ausgeführten Untersuchungen, dass es sehr schwierig sei, reine Tellursäure darzustellen und dass sich dieselbe wie eine Mischung von zwei Substanzen verhalte.

Bei diesen Arbeiten entdeckte er auch eine neue Modification der Tellursäure, die den gelben Telluraten entspricht, und deren Existenz von Berzelius vorausgesagt wurde.

Brauner hält das Tellur für eine Mischung, Legirung oder Verbindung des wahren Tellurs vom Atomgewicht 125,4 mit einem in die Argongruppe gehörenden hypothetischen Element dem „Triargon, A^4“, der die Formel $Te_2A^4_2$ zukomme, woraus er sein gefundenes Atomgewicht 127,7 aus $\frac{125,4 + 130}{2}$ ableitet.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 710.

Amtliche Verordnungen und Erlasse.

Bekanntmachung.

Der Bundesrath hat in seiner Sitzung vom 4. Juli d. J. beschlossen:

I. (Betrifft einige Abänderungen der Branntweinreinigungsordnung, welche für den analytischen Chemiker nicht in Betracht kommen und deshalb hier nicht mitgetheilt werden. Die Redaction.)

II. Der § 1 der durch den Bundesrathsbeschluss vom 29. Mai 1889 genehmigten und durch den Bundesrathsbeschluss vom 26. November 1891 ergänzten Anleitung zur Ermittelung des Alkoholgehalts im Branntwein [1]) wird unter b Ziffer 1 wie folgt abgeändert:

1. Im Absatz 1, 2, 4 und 5 ist in allen Fällen zu setzen statt »Fuselöl«:

   »Nebenerzeugnisse der Gährung und Destillation«

   und statt »Fuselgehalt«

   »Gehalt an Nebenerzeugnissen der Gährung und Destillation«.

2. Im Absatz 2 ist der Schluss »dies gilt für Fuselöl auch dann noch, wenn« etc. zu streichen und in den vorhergehenden Satz hinter »auch wenn die Flüssigkeit klar bleibt« einzuschalten:

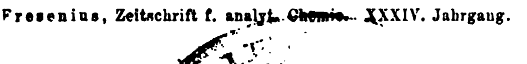
   »oder eine Abscheidung von Oel nicht eintritt«.

III. In dem Bundesrathsbeschlusse vom 22. Mai 1890 ist statt »Fuselölgehalt« zu setzen:

   »Gehalt an Nebenerzeugnissen der Gährung und Destillation«.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift 29, A. V. u. E. *1* ff. und diese Zeitschrift 31, A. V. u. E. *1* ff.




IV. Die Anweisung zur Bestimmung des Fuselöls (Anlage 1 zu dem Bundesrathsbeschlusse vom 26. November 1891)[1]) wird durch die nachstehend abgedruckte Anweisung zur Bestimmung des Gehalts der Branntweine an Nebenerzeugnissen der Gährung und Destillation ersetzt.

Berlin, den 17. Juli 1895.

Der Reichskanzler.
Im Auftrage: Aschenborn.

Anweisung zur Bestimmung des Gehalts der Branntweine an Nebenerzeugnissen der Gährung und Destillation.

Die Bestimmung der Nebenerzeugnisse der Gährung und Destillation erfolgt durch Ausschütteln des auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprocent verdünnten Branntweins mit Chloroform.

a) Bestimmung des specifischen Gewichts beziehungsweise des Alkoholgehalts des Branntweins.

Zur Feststellung des specifischen Gewichts des Branntweins bedient man sich eines mit einem Glasstopfen verschliessbaren amtlich geaichten Dichtefläschchens von 50 *cc* Inhalt. Das Dichtefläschchen wird in reinem und trockenem Zustande leer gewogen, nachdem es $^1/_2$ Stunde im Wagekasten gestanden hat. Dann wird es mit Hülfe eines fein ausgezogenen Glockentrichters bis über die Marke mit destillirtem Wasser gefüllt und in ein Wasserbad von 15° C. gestellt. Nach einstündigem Stehen in dem Wasserbade wird das Fläschchen herausgehoben, wobei man nur den leeren Theil des Halses anfasst, und sofort die Oberfläche des Wassers auf die Marke eingestellt. Dies geschieht durch Eintauchen kleiner Stäbchen oder Streifen aus Filtrirpapier, die das über der Marke stehende Wasser aufsaugen. Die Oberfläche des Wassers bildet in dem Halse des Fläschchens eine nach unten gekrümmte Fläche; man stellt die Flüssigkeit am besten in der Weise ein, dass bei durchfallendem Licht der schwarze Rand der gekrümmten Oberfläche soeben die Marke berührt. Nachdem man den inneren Hals des Fläschchens mit Stäbchen aus Filtrirpapier getrocknet hat, setzt man den Glasstopfen auf, trocknet das Fläschchen äusserlich ab, stellt es $^1/_2$ Stunde in den Wagekasten und wägt es. Die Bestimmung des Wasserinhalts des Dichtefläschchens ist dreimal auszuführen und aus den drei Wägungen das Mittel zu nehmen. Wenn das Dichtefläschchen längere Zeit im Gebrauch gewesen ist, müssen die Gewichte des leeren

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **29**, A. V. u. E., *1* ff.

und des mit Wasser gefüllten Fläschchens von Neuem bestimmt werden, da diese Gewichte mit der Zeit sich nicht unerheblich ändern können.

Nachdem man das Dichtefläschchen entleert und getrocknet oder mehrmals mit dem zu untersuchenden Branntwein ausgespült hat, füllt man es mit dem Branntwein und verfährt genau in derselben Weise wie bei der Bestimmung des Wasserinhalts des Dichtefläschchens; besonders ist darauf zu achten, dass die Einstellung der Flüssigkeitsoberfläche stets in derselben Weise geschieht.

Bedeutet:

a) das Gewicht des leeren Dichtefläschchens,

b) das Gewicht des bis zur Marke mit destillirtem Wasser von 15 ° C. gefüllten Dichtefläschchens,

c) das Gewicht des bis zur Marke mit Branntwein von 15° C. gefüllten Dichtefläschchens,

so ist das specifische Gewicht d des Branntweins bei 15 ° C., bezogen auf Wasser von derselben Temperatur $d = \frac{c - a}{b - a}$.

Den dem specifischem Gewichte entsprechenden Alkoholgehalt des Branntweins in Gewichtsprocenten entnimmt man der zweiten Spalte der Alkoholtafel von Windisch (Berlin 1893, bei Julius Springer).

a) Verdünnung des Branntweins auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprocent.

100 *cc* des Branntweins, dessen Alkoholgehalt bestimmt wurde, werden bei 15 ° C. in einem amtlich geaichten Messkölbchen abgemessen und in eine Flasche von etwa 400 *cc* Inhalt gegossen. Die Tafel I lehrt, wie viel Cubikcentimeter destillirtes Wasser von 15° C. zu 100 *cc* Branntwein von dem vorher bestimmten Alkoholgehalt zugefügt werden müssen, um einen verdünnten Branntwein von annähernd 24,7 Gewichtsprocent Alkohol zu erhalten. Man lässt die aus der Tafel I sich ergebende Menge Wasser von 15 ° C. aus einer in $^1/_5$ *cc* getheilten amtlich geaichten Bürette zu dem Branntwein fliessen, wobei etwa 50 *cc* Wasser zum Ausspülen des 100 *cc*-Kölbchens dienen. Man schüttelt die Mischung um, verstopft die Flasche, kühlt die Flüssigkeit auf 15 ° C. ab und bestimmt auf's Neue das specifische Gewicht beziehungsweise den Alkoholgehalt nach der unter a gegebenen Vorschrift. Der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins beträgt genau oder nahezu 24,7 Gewichtsprocent. Ist er höher als 24,7 Gewichtsprocent, so setzt man noch eine nach Maassgabe der Tafel I berechnete Menge Wasser von 15 ° C. zu dem verdünnten Branntwein. Ist der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins niedriger als 24,7 Gewichtsprocent, so nimmt man aus der Tafel II die Anzahl Cubikcentimeter absoluten Alkohols von 15° C., die auf 100 *cc* des verdünnten Branntweins zu-

zusetzen sind. Die etwa erforderliche Menge absoluten Alkohols von 15° C. wird mit Hülfe einer amtlich geaichten Messpipette oder Bürette zugegeben, die in Fünfzigstel- oder Hundertstel-Cubikcentimeter eingetheilt ist.

Beträgt der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins nicht weniger als 24,6 und nicht mehr als 24,8 Gewichtsprocent, so wird er durch den berechneten Wasser- beziehungsweise Alkoholzusatz hinreichend genau auf 24,7 Gewichtsprocent gebracht; von einer nochmaligen Alkoholbestimmung kann in diesem Falle abgesehen werden. Wird dagegen der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins kleiner als 24,6 oder grösser als 24,8 Gewichtsprocent gefunden, so muss der Alkoholgehalt nach Zugabe der berechneten Menge Wasser beziehungsweise Alkohol nochmals bestimmt werden, um festzustellen, ob er nunmehr hinreichend genau gleich 24,7 Gewichtsprocent ist. Ein hierbei sich ergebender Unterschied muss durch einen dritten Zusatz von Wasser beziehungsweise Alkohol nach Maassgabe der Tafeln I beziehungsweise II ausgeglichen werden.

c) Ausschütteln des verdünnten Branntweins von 24,7 Gewichtsprocent Alkohol mit Chloroform.

Zwei amtlich geaichte Schüttelapparate werden in zwei geräumige, mit Wasser gefüllte Glascylinder gesenkt und das Wasser auf die Temperatur von 15° C. gebracht. Sodann giesst man unter Anwendung eines Trichters, dessen in eine Spitze auslaufende Röhre bis zu dem Boden der Schüttelapparate reicht, in jeden der beiden Schüttelapparate etwa 20 *cc* Chloroform von 15° C. und stellt die Oberfläche des Chloroforms genau auf den untersten, die Zahl 20 tragenden Theilstrich ein; einen etwaigen Ueberschuss an Chloroform nimmt man mittelst einer langen, in eine Spitze auslaufenden Glasröhre mit der Vorsicht aus den Apparaten, dass die Wände desselben nicht von Chloroform benetzt werden. In jeden Apparat giesst man 100 *cc* des auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprocent verdünnten Branntweins, die man in amtlich geaichten Messkölbchen abgemessen und auf die Temperatur von 15° C. gebracht hat, und lässt je 1 *cc* verdünnte Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,286 bei 15° C. zufliessen. Man verstopft die Apparate und lässt sie zum Ausgleich der Temperatur etwa $^1/_4$ Stunde in dem Kühlwasser von 15° C. schwimmen. Dann nimmt man einen gut verstopften Apparat aus dem Kühlwasser heraus, trocknet ihn äusserlich rasch ab, lässt durch Umdrehen den ganzen Inhalt in den weiten Theil des Apparates fliessen, schüttelt das Flüssigkeitsgemenge 150 Mal kräftig durch und senkt den Apparat wieder in das Kühlwasser von 15° C.; genau ebenso verfährt man mit

dem zweiten Apparate. Das Chloroform sinkt rasch zu Boden; kleine, in der Flüssigkeit schwebende Chloroformtröpfchen bringt man durch Neigen und Umherwirbeln der Apparate zum Niedersinken. Wenn das Chloroform sich vollständig gesammelt hat, wird sein Volumen, das heisst der Stand des Chloroforms in der eingetheilten Röhre, abgelesen.

d) Berechnung der Menge der in dem Branntwein enthaltenen Nebenerzeugnisse der Gährung und Destillation.

Zur Berechnung des Gehalts der Branntweine an Nebenerzeugnissen der Gährung und Destillation muss die Volumenvermehrung bekannt sein, welche das Chloroform beim Schütteln mit vollkommen reinem Weingeiste von 24,7 Gewichtsprocent Alkohol erleidet. Man bestimmt dieselbe in der Weise, dass man mit dem reinsten Erzeugnisse der Branntwein-Rectificationsanstalten, dem sogenannten neutralen Weinsprit, genau nach den unter a, b und c gegebenen Vorschriften verfährt und das Volumen des Chloroforms nach dem Schütteln feststellt. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieses Versuchs mit reinstem Branntwein ist der Alkoholgehalt mit grösster Genauigkeit auf 24,7 Gewichtsprocent zu bringen und die Ermittelung des Chloroformvolumens für jeden Schüttelapparat drei bis fünf Mal zu wiederholen.

Dieser Versuch mit reinem Branntwein muss für jedes neue Chloroform und jeden neuen Apparat wieder angestellt werden; solange dasselbe Chloroform und dieselben Apparate in Anwendung kommen, ist nur eine Versuchsreihe nöthig. Man mache daher den Vorversuch mit einem Chloroform, von dem eine grössere Menge zur Verfügung steht. Das Chloroform ist vor Licht geschützt, am besten in Flaschen aus braunem Glase, aufzubewahren.

Ist das Chloroformvolumen nach dem Ausschütteln des zu untersuchenden Branntweins gleich a *cc*, ferner das Chloroformvolumen nach dem Ausschütteln des reinsten Weinsprits gleich b *cc*, so ziehe man b von a ab. Je nachdem a — b kleiner oder grösser ist als 0,9 *cc* enthält der Branntwein weniger oder mehr als 2 Gewichtsprocent Nebenerzeugnisse der Destillation und Gährung auf 100 Gewichtstheile wasserfreien Alkohols. Die Zahl der Gewichtsprocente dieser Nebenerzeugnisse bis zu 5 % erhält man erforderlichenfalls durch Multiplication der Differenz a—b mit 2,22.

Die sämmtlichen zur Untersuchung erforderlichen, in der vorstehenden Anweisung bezeichneten Messgeräthe sind von der Normal-Aichungs-Commission zu beziehen.

Tafel I.

Verdünnung von höherprocentigem Branntwein auf 24,7 Gewichtsprocent (= 30 Volumprocent) mittelst Wassers bei 15° C.

Zu 100 *cc* Brannt-wein von Gewichts-procent	sind zu-zusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Brannt-wein von Gewichts-procent	sind zu-zusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Brannt-wein von Gewichts-procent	sind zu-zusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Brannt-wein von Gewichts-procent	sind zu-zusetzen: Wasser *cc*
24,7	0,1						
24,8	0,5						
24,9	0,9						
25,0	1,3	29,0	16,8	33,0	32,1	37,0	47,2
25,1	1,7	29,1	17,2	33,1	32,5	37,1	47,6
25,2	2,0	29,2	17,6	33,2	32,9	37,2	48,0
25,3	2,4	29,3	18,0	33,3	33,3	37,3	48,3
25,4	2,8	29,4	18,3	33,4	33,7	37,4	48,7
25,5	3,2	29,5	18,7	33,5	34,0	37,5	49,1
25,6	3,6	29,6	19,1	33,6	34,4	37,6	49,5
25,7	4,0	29,7	19,5	33,7	34,8	37,7	49,8
25,8	4,4	29,8	19,9	33,8	35,2	37,8	50,2
25,9	4,8	29,9	20,3	33,9	35,5	37,9	50,6
26,0	5,2	30,0	20,7	34,0	35,9	38,0	51,0
26,1	5,6	30,1	21,0	34,1	36,3	38,1	51,4
26,2	5,9	30,2	21,4	34,2	36,7	38,2	51,7
26,3	6,3	30,3	21,8	34,3	37,1	38,3	52,1
26,4	6,7	30,4	22,2	34,4	37,4	38,4	52,4
26,5	7,1	30,5	22,6	34,5	37,8	38,5	52,8
26,6	7,5	30,6	23,0	34,6	38,2	38,6	53,2
26,7	7,9	30,7	23,3	34,7	38,6	38,7	53,5
26,8	8,3	30,8	23,7	34,8	39,0	38,8	53,9
26,9	8,7	30,9	24,1	34,9	39,3	38,9	54,3
27,0	9,1	31,0	24,5	35,0	39,7	39,0	54,7
27,1	9,4	31,1	24,9	35,1	40,1	39,1	55,0
27,2	9,8	31,2	25,3	35,2	40,5	39,2	55,4
27,3	10,2	31,3	25,6	35,3	40,8	39,3	55,7
27,4	10,6	31,4	26,0	35,4	41,2	39,4	56,1
27,5	11,0	31,5	26,4	35,5	41,6	39,5	56,5
27,6	11,4	31,6	26,8	35,6	42,0	39,6	56,9
27,7	11,8	31,7	27,2	35,7	42,3	39,7	57,2
27,8	12,2	31,8	27,6	35,8	42,7	39,8	57,6
27,9	12,6	31,9	27,9	35,9	43,1	39,9	58,0
28,0	12,9	32,0	28,3	36,0	43,5	40,0	58,4
28,1	13,3	32,1	28,7	36,1	43,8	40,1	58,7
28,2	13,7	32,2	29,1	36,2	44,2	40,2	59,1
28,3	14,1	32,3	29,5	36,3	44,6	40,3	59,5
28,4	14,5	32,4	29,8	36,4	45,0	40,4	59,8
28,5	14,9	32,5	30,2	36,5	45,3	40,5	60,2
28,6	15,3	32,6	30,6	36,6	45,7	40,6	60,6
28,7	15,6	32,7	31,0	36,7	46,1	40,7	60,9
28,8	16,0	32,8	31,4	36,8	46,5	40,8	61,3
28,9	16,4	32,9	31,7	36,9	46,8	40,9	61,7

Zu 100 *cc* Brannt-wein von Gewichts-procent	sind zu-zusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Brannt-wein von Gewichts-procent	sind zu-zusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Brannt-wein von Gewichts-procent	sind zu-zusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Brannt-wein von Gewichts-procent	sind zu-zusetzen: Wasser *cc*
41,0	62,0	46,0	80,1	51,0	97,8	56,0	114,9
41,1	62,4	46,1	80,5	51,1	98,1	56,1	115,2
41,2	62,8	46,2	80,8	51,2	98,5	56,2	115,6
41,3	63,1	46,3	81,2	51,3	98,8	56,3	115,9
41,4	63,5	46,4	81,6	51,4	99,1	56,4	116,2
41,5	63,9	46,5	81,9	51,5	99,5	56,5	116,6
41,6	64,2	46,6	82,3	51,6	99,8	56,6	116,9
41,7	64,6	46,7	82,6	51,7	100,2	56,7	117,3
41,8	65,0	46,8	83,0	51,8	100,5	56,8	117,6
41,9	65,3	46,9	83,3	51,9	100,9	56,9	117,9
42.0	65,7	47,0	83,7	52,0	101,2	57,0	118,3
42,1	66,1	47,1	84,1	52,1	101,6	57,1	118,6
42,2	66,4	47,2	84,4	52,2	101,9	57,2	118,9
42,3	66,8	47,3	84,8	52,3	102,3	57,3	119,3
42,4	67,1	47,4	85,1	52,4	102,6	57,4	119,6
42,5	67,5	47,5	85,5	52,5	102,9	57,5	119,9
42,6	67,9	47,6	85,8	52,6	103,3	57,6	120,3
42,7	68,2	47,7	86,2	52,7	103,6	57,7	120,6
42,8	68,6	47,8	86,5	52,8	104,0	57,8	120,9
42,9	69,0	47,9	86,9	52,9	104,3	57,9	121,3
43,0	69,3	48,0	87,2	53,0	104,7	58,0	121,6
43,1	69,7	48,1	87,6	53,1	105,0	58,1	122,0
43,2	70,0	48,2	87,9	53,2	105,3	58,2	122,3
43,3	70,4	48,3	88,3	53,3	105,7	58,3	122,6
43.4	70,8	48,4	88,7	53,4	106,0	58,4	123,0
43,5	71,1	48,5	89,0	53,5	106,4	58,5	123,3
43,6	71,5	48,6	89,4	53,6	106,7	58,6	123,6
43,7	71,9	48,7	89,7	53,7	107,1	58,7	124,0
43,8	72,3	48,8	90,1	53,8	107,4	58,8	124,3
43,9	72,6	48,9	90,4	53,9	107,7	58,9	124,6
44,0	72,9	49,0	90,8	54,0	108,1	59,0	124,9
44,1	73,3	49,1	91,1	54,1	108,4	59,1	125,3
44,2	73,7	49,2	91,5	54,2	108,8	59,2	125,6
44,3	74,0	49,3	91,8	54,3	109,1	59,3	125,9
44,4	74,4	49,4	92,2	54,4	109,5	59,4	126,3
44,5	74,7	49,5	92,5	54,5	109,8	59,5	126,6
44,6	75,1	49,6	92,9	54,6	110,1	59,6	126,9
44,7	75,5	49,7	93,2	54,7	110,5	59,7	127,3
44,8	75,8	49.8	93,6	54,8	110,8	59,8	127,6
44,9	76,2	49,9	93,9	54,9	111,2	59,9	127,9
45,0	76,5	50,0	94,3	55,0	111,5	60,0	128,3
45,1	76,9	50,1	94,6	55,1	111,8	60,1	128,6
45,2	77,3	50,2	95,0	55,2	112,2	60,2	128,9
45,3	77,6	50,3	95,3	55,3	112,5	60,3	129,2
45,4	78,0	50,4	95,7	55,4	112,9	60,4	129,6
45,5	78,3	50,5	96,0	55,5	113,2	60,5	129,9
45,6	78,7	50,6	96,4	55,6	113,5	60,6	130,2
45,7	79,1	50,7	96,7	55,7	113,9	60,7	130,6
45.8	79,4	50,8	97,1	55,8	114,2	60,8	130,9
45,9	79,8	50,9	97,4	55,9	114,6	60,9	131,2

Tafel I.

Verdünnung von höherprocentigem **Branntwein auf 24,7 Gewichtsprocent (= 30** Volumprocent) mittelst **Wassers bei 15° C.**

Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*
24,7	0,1						
24,8	0,5						
24,9	0,9						
25,0	1,3	29,0	16,8	33,0	32,1	37,0	47,2
25,1	1,7	29,1	17,2	33,1	32,5	37,1	47,6
25,2	2,0	29,2	17,6	33,2	32,9	37,2	48,0
25,3	2,4	29,3	18,0	33,3	33,3	37,3	48,3
25,4	2,8	29,4	18,3	33,4	33,7	37,4	48,7
25,5	3,2	29,5	18,7	33,5	34,0	37,5	49,1
25,6	3,6	29,6	19,1	33,6	34,4	37,6	49,5
25,7	4,0	29,7	19,5	33,7	34,8	37,7	49,8
25,8	4,4	29,8	19,9	33,8	35,2	37,8	50,2
25,9	4,8	29,9	20,3	33,9	35,5	37,9	50,6
26,0	5,2	30,0	20,7	34,0	35,9	38,0	51,0
26,1	5,6	30,1	21,0	34,1	36,3	38,1	51,4
26,2	5,9	30,2	21,4	34,2	36,7	38,2	51,7
26,3	6,3	30,3	21,8	34,3	37,1	38,3	52,1
26,4	6,7	30,4	22,2	34,4	37,4	38,4	52,4
26,5	7,1	30,5	22,6	34,5	37,8	38,5	52,8
26,6	7,5	30,6	23,0	34,6	38,2	38,6	53,2
26,7	7,9	30,7	23,3	34,7	38,6	38,7	53,5
26,8	8,3	30,8	23,7	34,8	39,0	38,8	53,9
26,9	8,7	30,9	24,1	34,9	39,3	38,9	54,3
27,0	9,1	31,0	24,5	35,0	39,7	39,0	54,7
27,1	9,4	31,1	24,9	35,1	40,1	39,1	55,0
27,2	9,8	31,2	25,3	35,2	40,5	39,2	55,4
27,3	10,2	31,3	25,6	35,3	40,8	39,3	55,7
27,4	10,6	31,4	26,0	35,4	41,2	39,4	56,1
27,5	11,0	31,5	26,4	35,5	41,6	39,5	56,5
27,6	11,4	31,6	26,8	35,6	42,0	39,6	56,9
27,7	11,8	31,7	27,2	35,7	42,3	39,7	57,2
27,8	12,2	31,8	27,6	35,8	42,7	39,8	57,6
27,9	12,6	31,9	27,9	35,9	43,1	39,9	58,0
28,0	12,9	32,0	28,3	36,0	43,5	40,0	58,4
28,1	13,3	32,1	28,7	36,1	43,8	40,1	58,7
28,2	13,7	32,2	29,1	36,2	44,2	40,2	59,1
28,3	14,1	32,3	29,5	36,3	44,6	40,3	59,5
28,4	14,5	32,4	29,8	36,4	45,0	40,4	59,8
28,5	14,9	32,5	30,2	36,5	45,3	40,5	60,2
28,6	15,3	32,6	30,6	36,6	45,7	40,6	60,6
28,7	15,6	32,7	31,0	36,7	46,1	40,7	60,9
28,8	16,0	32,8	31,4	36,8	46,5	40,8	61,3
28,9	16,4	32,9	31,7	36,9	46,8	40,9	61,7

Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Gewicntsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*
41,0	62,0	46,0	80,1	51,0	97,8	56,0	114,9
41,1	62,4	46,1	80,5	51,1	98,1	56,1	115,2
41,2	62,8	46,2	80,8	51,2	98,5	56,2	115,6
41,3	63,1	46,3	81,2	51,3	98,8	56,3	115,9
41,4	63,5	46,4	81,6	51,4	99,1	56,4	116,2
41,5	63,9	46,5	81,9	51,5	99,5	56,5	116,6
41,6	64,2	46,6	82,3	51,6	99,8	56,6	116,9
41,7	64,6	46,7	82,6	51,7	100,2	56,7	117,3
41,8	65,0	46,8	83,0	51,8	100,5	56,8	117,6
41,9	65,3	46,9	83,3	51,9	100,9	56,9	117,9
42,0	65,7	47,0	83,7	52,0	101,2	57,0	118,3
42,1	66,1	47,1	84,1	52,1	101,6	57,1	118,6
42,2	66,4	47,2	84,4	52,2	101,9	57,2	118,9
42,3	66,8	47,3	84,8	52,3	102,3	57,3	119,3
42,4	67,1	47,4	85,1	52,4	102,6	57,4	119,6
42,5	67,5	47,5	85,5	52,5	102,9	57,5	119,9
42,6	67,9	47,6	85,8	52,6	103,3	57,6	120,3
42,7	68,2	47,7	86,2	52,7	103,6	57,7	120,6
42,8	68,6	47,8	86,5	52,8	104,0	57,8	120,9
42,9	69,0	47,9	86,9	52,9	104,3	57,9	121,3
43,0	69,3	48,0	87,2	53,0	104,7	58,0	121,6
43,1	69,7	48,1	87,6	53,1	105,0	58,1	122,0
43,2	70,0	48,2	87,9	53,2	105,3	58,2	122,3
43,3	70,4	48,3	88,3	53,3	105,7	58,3	122,6
43,4	70,8	48,4	88,7	53,4	106,0	58,4	123,0
43,5	71,1	48,5	89,0	53,5	106,4	58,5	123,3
43,6	71,5	48,6	89,4	53,6	106,7	58,6	123,6
43,7	71,9	48,7	89,7	53,7	107,1	58,7	124,0
43,8	72,3	48,8	90,1	53,8	107,4	58,8	124,3
43,9	72,6	48,9	90,4	53,9	107,7	58,9	124,6
44,0	72,9	49,0	90,8	54,0	108,1	59,0	124,9
44,1	73,3	49,1	91,1	54,1	108,4	59,1	125,3
44,2	73,7	49,2	91,5	54,2	108,8	59,2	125,6
44,3	74,0	49,3	91,8	54,3	109,1	59,3	125,9
44,4	74,4	49,4	92,2	54,4	109,5	59,4	126,3
44,5	74,7	49,5	92,5	54,5	109,8	59,5	126,6
44,6	75,1	49,6	92,9	54,6	110,1	59,6	126,9
44,7	75,5	49,7	93,2	54,7	110,5	59,7	127,3
44,8	75,8	49.8	93,6	54,8	110,8	59,8	127,6
44,9	76,2	49,9	93,9	54,9	111,2	59,9	127,9
45,0	76,5	50,0	94,3	55,0	111,5	60,0	128,3
45,1	76,9	50,1	94,6	55,1	111,8	60,1	128,6
45,2	77,3	50,2	95,0	55,2	112,2	60,2	128,9
45,3	77,6	50,3	95,3	55,3	112,5	60,3	129,2
45,4	78,0	50,4	95,7	55,4	112,9	60,4	129,6
45,5	78,3	50,5	96,0	55,5	113,2	60,5	129,9
45,6	78,7	50,6	96,4	55,6	113,5	60,6	130,2
45,7	79,1	50,7	96,7	55,7	113,9	60,7	130,6
45.8	79,4	50,8	97,1	55,8	114,2	60,8	130,9
45,9	79,8	50,9	97,4	55,9	114,6	60,9	131,2

Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*
61,0	131,5	66,0	147,7	71,0	163,4	76,0	178,5
61,1	131,9	66,1	148,0	71,1	163,7	76,1	178,8
61,2	132,2	66,2	148,3	71,2	164,0	76,2	179,1
61,3	132,5	66,3	148,7	71,3	164,3	76,3	179,4
61,4	132,9	66,4	149,0	71,4	164,6	76,4	179,7
61,5	133,2	66,5	149,3	71,5	164,9	76,5	180,0
61,6	133,5	66,6	149,6	71,6	165,2	76,6	180,3
61,7	133,8	66,7	149,9	71,7	165,5	76,7	180,6
61,8	134,2	66,8	150,2	71,8	165,8	76,8	180,9
61,9	134,5	66,9	150,6	71,9	166,1	76,9	181,2
62,0	134,8	67,0	150,9	72,0	166,4	77,0	181,5
62,1	135,2	67,1	151,2	72,1	166,7	77,1	181,8
62,2	135,5	67,2	151,5	72,2	167,0	77,2	182,1
62,3	135,8	67,3	151,8	72,3	167,4	77,3	182,4
62,4	136,1	67,4	152,1	72,4	167,7	77,4	182,6
62,5	136,5	67,5	152,5	72,5	168,0	77,5	182,9
62,6	136,8	67,6	152,8	72,6	168,3	77,6	183,2
62,7	137,1	67,7	153,1	72,7	168,6	77,7	183,5
62,8	137,4	67,8	153,4	72,8	168,9	77,8	183,8
62,9	137,8	67,9	153,7	72,9	169,2	77,9	184,1
63,0	138,1	68,0	154,0	73,0	169,5	78,0	184,4
63,1	138,4	68,1	154,4	73,1	169,8	78,1	184,7
63,2	138,7	68,2	154,7	73,2	170,1	78,2	185,0
63,3	139,0	68,3	155,0	73,3	170,4	78,3	185,3
63,4	139,4	68,4	155,3	73,4	170,7	78,4	185,6
63,5	139,7	68,5	155,6	73,5	171,0	78,5	185,9
63,6	140,0	68,6	155,9	73,6	171,3	78,6	186,2
63,7	140,3	68,7	156,2	73,7	171,6	78,7	186,5
63,8	140,7	68,8	156,5	73,8	171,9	78,8	186,7
63,9	141,0	68,9	156,9	73,9	172,2	78,9	187,0
64,0	141,3	69,0	157,2	74,0	172,5	79,0	187,3
64,1	141,6	69,1	157,5	74,1	172,8	79,1	187,6
64,2	142,0	69,2	157,8	74,2	173,1	79,2	187,9
64,3	142,3	69,3	158,1	74,3	173,4	79,3	188,2
64,4	142,6	69,4	158,4	74,4	173,7	79,4	188,5
64,5	142,9	69,5	158,7	74,5	174,0	79,5	188,8
64,6	143,2	69,6	159,0	74,6	174,3	79,6	189,1
64,7	143,6	69,7	159,3	74,7	174,6	79,7	189,4
64,8	143,9	69,8	159,7	74,8	174,9	79,8	189,6
64,9	144,2	69,9	160,0	74,9	175,2	79,9	189,9
65,0	144,5	70,0	160,3	75,0	175,5	80,0	190,2
65,1	144,8	70,1	160,6	75,1	175,8	80,1	190,5
65,2	145,2	70,2	160,9	75,2	176,1	80,2	190,8
65,3	145,5	70,3	161,2	75,3	176,4	80,3	191,1
65,4	145,8	70,4	161,5	75,4	176,7	80,4	191,4
65,5	146,1	70,5	161,8	75,5	177,0	80,5	191,7
65,6	146,4	70,6	162,1	75,6	177,3	80,6	192,0
65,7	146,8	70,7	162,4	75,7	177,6	80,7	192,2
65,8	147,1	70,8	162,8	75,8	177,9	80,8	192,5
65,9	147,4	70,9	163,1	75,9	178,2	80,9	192,8

Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind zuzusetzen: Wasser *cc*
81,0	193,1	86,0	207,1	91,0	220,5	96,0	233,1
81,1	193,4	86,1	207,4	91,1	220,7	96,1	233,3
81,2	193,7	86,2	207,7	91,2	221,0	96,2	233,5
81,3	194,0	86,3	207,9	91,3	221,3	96,3	233,8
81,4	194,3	86,4	208,2	91,4	221,5	96,4	234,0
81,5	194,5	86,5	208,5	91,5	221,8	96,5	234,3
81,6	194,8	86,6	208,8	91,6	222,0	96,6	234,5
81,7	195,1	86,7	209,0	91,7	222,3	96,7	234,7
81,8	195,4	86,8	209,3	91,8	222,5	96,8	235,0
81,9	195,7	86,9	209,6	91,9	222,8	96,9	235,2
82,0	196,0	87,0	209,9	92,0	223,1	97,0	235,5
82,1	196,2	87,1	210,1	92,1	223,3	97,1	235,7
82,2	196,5	87,2	210,4	92,2	223,6	97,2	235,9
82,3	196,8	87,3	210,7	92,3	223,8	97,3	236,2
82,4	197,1	87,4	210,9	92,4	224,1	97,4	236,4
82,5	197,4	87,5	211,2	92,5	224,3	97,5	236,6
82,6	197,7	87,6	211,5	92,6	224,6	97,6	236,9
82,7	197,9	87,7	211,7	92,7	224,9	97,7	237,1
82,8	198,2	87,8	212,0	92,8	225,1	97,8	237,3
82,9	198,5	87,9	212,3	92,9	225,4	97,9	237,6
83,0	198,8	88,0	212,6	93,0	225,6	98,0	237,8
83,1	199,1	88,1	212,8	93,1	225,9	98,1	238,1
83,2	199,4	88,2	213,1	93,2	226,1	98,2	238,3
83,3	199,6	88,3	213,4	93,3	226,4	98,3	238,5
83,4	199,9	88,4	213,6	93,4	226,6	98,4	238,8
83,5	200,2	88,5	213,9	93,5	226,9	98,5	239,0
83,6	200,5	88,6	214,2	93,6	227,1	98,6	239,2
83,7	200,8	88,7	214,4	93,7	227,4	98,7	239,5
83,8	201,0	88,8	214,7	93,8	227,6	98,8	239,7
83,9	201,3	88,9	215,0	93,9	227,9	98,9	239,9
84,0	201,6	89,0	215,2	94,0	228,1	99,0	240,1
84,1	201,9	89,1	215,5	94,1	228,4	99,1	240,4
84,2	202,1	89,2	215,8	94,2	228,6	99,2	240,6
84,3	202,4	89,3	216,0	94,3	228,9	99,3	240,8
84,4	202,7	89,4	216,3	94,4	229,1	99,4	241,1
84,5	203,0	89,5	216,6	94,5	229,4	99,5	241,3
84,6	203,3	89,6	216,8	94,6	229,6	99,6	241,5
84,7	203,5	89,7	217,1	94,7	229,9	99,7	241,8
84,8	203,8	89,8	217,3	94,8	230,1	99,8	242,0
84,9	204,1	89,9	217,6	94,9	230,4	99,9	242,2
85,0	204,4	90,0	217,9	95,0	230,6	100,0	242,4
85,1	204,6	90,1	218,1	95,1	230,9		
85,2	204,9	90,2	218,4	95,2	231,1		
85,3	205,2	90,3	218,7	95,3	231,3		
85,4	205,5	90,4	218,9	95,4	231,6		
85,5	205,7	90,5	219,2	95,5	231,9		
85,6	206,0	90,6	219,4	95,6	232,1		
85,7	206,3	90,7	219,7	95,7	232,3		
85,8	206,6	90,8	220,0	95,8	232,6		
85,9	206,8	90,9	220,2	95,9	232,8		

Tafel II.

Bereitung des Branntweins von 24,7 Gewichtsprocent (= 30 Volumenprocent) aus niedrigerprocentigem mittelst Zusatzes von absolutem Alkohol bei 15 ^{0} C.

Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind hinzuzusetzen: absoluter Alkohol *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind hinzuzusetzen: absoluter Alkohol *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind hinzuzusetzen: absoluter Alkohol *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Gewichtsprocent	sind hinzuzusetzen: absoluter Alkohol *cc*
22,50	3,52	23,05	2,63	23,60	1,74	24,15	0,85
22,55	3,44	23,10	2,55	23,65	1,66	24.20	0,77
22,60	3,36	23,15	2,47	23,70	1,58	24,25	0,69
22,65	3,28	23,20	2,39	23,75	1,50	24,30	0,61
22,70	3,20	23.25	2,31	23,80	1,42	24,35	0,53
22,75	3,11	23,30	2,33	23,85	1,34	24,40	0,45
22,80	3.04	23,35	2,15	23,90	1,26	24,45	0,37
22,85	2,96	23,40	2,07	23,95	1,18	24,50	0,29
22,90	2,88	23,45	1,98	24,00	1,09	24,55	0,21
22,95	2,79	23,50	1,90	24,05	1,01	24.60	0,12
23,00	2,71	23,55	1,82	24,10	0,93	24,65	0,04

Autorenregister.

Sachregister.

(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen. Das Sachregister umfasst auch die amtlichen Verordnungen und Erlasse. Die darauf bezüglichen Hinweise sind durch cursive Zahlen, sowie dadurch kenntlich, dass vor die Zahlen gesetzt ist: A. V. u. E.)

